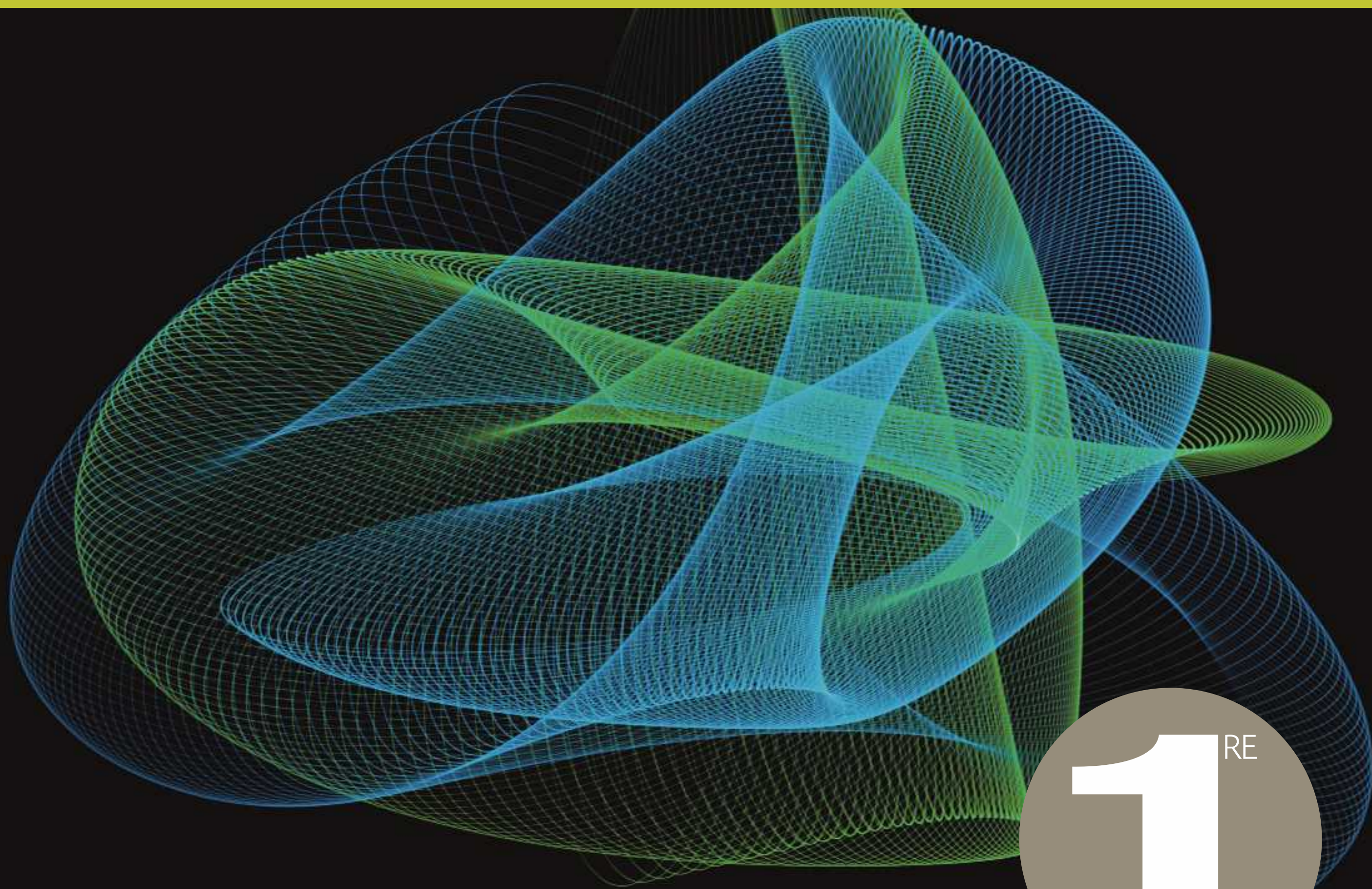

design by bsnares
BIBLIOTHEQUE ELECTRONIQUE DES
CLASSES PREPAS
MP
PHYSIQUE
Maths

H PRÉPA TOUT EN UN



1[RE] ANNÉE

CHIMIE

PCSI

- Le cours : connaissances et méthodes
- De nombreux exercices corrigés
- Des extraits de concours

TOUT LE PROGRAMME EN UN SEUL VOLUME !

hachette
SUPÉRIEUR

Classification périodique

légende

masse molaire atomique en g . mol^{-1} (1) → 9,0
symbole (2) → **Be**
numéro atomique → 4
nom → Béryllium

notes : (1) basé sur le ^{12}C
(2) état physique du corps pur simple à 25 °C et 1,013 bar :
noir = solide ; **rouge** = gaz ; **vert** = liquide ; **magenta** = préparé par synthèse

période	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
I	1,0 **H** 1 Hydrogène																	4,0 **He** 2 Hélium
II	6,9 **Li** 3 Lithium	9,0 **Be** 4 Béryllium											10,8 **B** 5 Bore	12,0 **C** 6 Carbone	14,0 **N** 7 Azote	16,0 **O** 8 Oxygène	19,0 **F** 9 Fluor	20,2 **Ne** 10 Néon
III	23,0 **Na** 11 Sodium	24,3 **Mg** 12 Magnésium											27,0 **Al** 13 Aluminium	28,1 **Si** 14 Silicium	31,0 **P** 15 Phosphore	32,1 **S** 16 Soufre	35,5 **Cl** 17 Chlore	39,9 **Ar** 18 Argon
IV	39,1 **K** 19 Potassium	40,1 **Ca** 20 Calcium	45,0 **Sc** 21 Scandium	47,9 **Ti** 22 Titane	50,9 **V** 23 Vanadium	52,0 **Cr** 24 Chrome	54,9 **Mn** 25 Manganèse	55,8 **Fe** 26 Fer	58,9 **Co** 27 Cobalt	58,7 **Ni** 28 Nickel	63,5 **Cu** 29 Cuivre	65,4 **Zn** 30 Zinc	69,7 **Ga** 31 Gallium	72,6 **Ge** 32 Germanium	74,9 **As** 33 Arsenic	79,0 **Se** 34 Sélénium	79,9 **Br** 35 Brome	83,8 **Kr** 36 Krypton
V	85,5 **Rb** 37 Rubidium	87,6 **Sr** 38 Strontium	88,9 **Y** 39 Yttrium	91,2 **Zr** 40 Zirconium	92,9 **Nb** 41 Niobium	95,9 **Mo** 42 Molybdène	99 **Tc** 43 Technétium	101,1 **Ru** 44 Ruthénium	102,9 **Rh** 45 Rhodium	106,4 **Pd** 46 Palladium	107,9 **Ag** 47 Argent	112,4 **Cd** 48 Cadmium	114,8 **In** 49 Indium	118,7 **Sn** 50 Etain	121,8 **Sb** 51 Antimoine	127,6 **Te** 52 Tellure	126,9 **I** 53 Iode	131,3 **Xe** 54 Xénon
VI	132,9 **Cs** 55 Césium	137,3 **Ba** 56 Baryum	138,9 **La** 57 Lanthane	178,5 **Hf** 72 Hafnium	180,9 **Ta** 73 Tantale	183,9 **W** 74 Tungstène	186,2 **Re** 75 Rhénium	190,2 **Os** 76 Osmium	192,2 **Ir** 77 Iridium	195,1 **Pt** 78 Platine	197,0 **Au** 79 Or	200,6 **Hg** 80 Mercure	204,4 **Tl** 81 Thallium	207,2 **Pb** 82 Plomb	209,0 **Bi** 83 Bismuth	210 **Po** 84 Polonium	210 **At** 85 Astate	222 **Rn** 86 Radon
VII	223 **Fr** 87 Francium	226 **Ra** 88 Radium	227 **Ac** 89 Actinium															

VI	140,1 **Ce** 58 Cérium	140,9 **Pr** 59 Praséodyme	144,2 **Nd** 60 Néodyme	145 **Pm** 61 Prométhium	150,4 **Sm** 62 Samarium	152,0 **Eu** 63 Europium	157,3 **Gd** 64 Gadolinium	158,9 **Tb** 65 Terbium	162,5 **Dy** 66 Dysprosium	164,9 **Ho** 67 Holmium	167,3 **Er** 68 Erbium	168,9 **Tm** 69 Thulium	173,0 **Yb** 70 Ytterbium	175,0 **Lu** 71 Lutétium
VII	232,0 **Th** 90 Thorium	231,0 **Pa** 91 Protactinium	238,0 **U** 92 Uranium	237,0 **Np** 93 Neptunium	242 **Pu** 94 Plutonium	243 **Am** 95 Américium	247 **Cm** 96 Curium	247 **Bk** 97 Berkélium	251 **Cf** 98 Californium	254 **Es** 99 Einsteinium	253 **Fm** 100 Fermium	256 **Md** 101 Mendélévium	254 **No** 102 Nobélium	257 **Lr** 103 Lawrencium

H PRÉPA TOUT EN UN



CHIMIE

PCSI

André DURUPTHY
Professeur en classes préparatoires au lycée Paul-Cézanne à Aix-en-Provence

Jacques ESTIENNE
Maître de conférence à l'Université de Provence (Aix-Marseille-I)
Docteur-Ingénieur de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Strasbourg

Magali GIACINO
Professeur en classes préparatoires au lycée Paul-Cézanne à Aix-en-Provence

Alain JAUBERT
Professeur en classes préparatoires au lycée Thiers à Marseille

Claude MESNIL
Professeur en classes préparatoires au lycée Hoche à Versailles

avec la collaboration de Odile DURUPTHY, Christine FOURES, Thérèse ZOBIRI
Professeurs en classes préparatoires

hachette
SUPÉRIEUR

Composition et mise en page : *Laser Graphie*

Maquette intérieure : *Véronique Lefebvre*

Maquette de couverture : *Guylaine Moi*

www.hachette-education.com

I.S.B.N. 978-2-0118-1752-5

Avant-propos

Cet ouvrage est conforme aux programmes de la classe de première année de « Physique, Chimie et Sciences de l'Ingénieur » (**PCSI**). Les huit premiers chapitres présentent les notions qui doivent être étudiées en première partie.

Tous les chapitres sont construits sur le même plan :

- Le **cours** expose de façon claire les différents points du programme. De nombreux exemples et des **applications** permettent une approche concrète et attrayante des diverses notions abordées. Chaque fois que le programme le suggère, les concepts étudiés sont abordés à l'aide d'une présentation de type **TP - cours**. Les résultats à retenir sont bien mis en évidence et sont repris en fin de chapitre dans une rubrique intitulée **Ce Qu'il Faut Retenir** (**C.Q.F.R.**).

- Les exercices, nombreux et variés, permettent une évaluation progressive et approfondie des connaissances et capacités. Souvent extraits d' épreuves de concours, ils sont classés en trois rubriques permettant de tester la compréhension du cours et la solidité des connaissances acquises. Des exercices en rapport avec les travaux pratiques sont régulièrement proposés afin d'aider plus particulièrement les élèves dans la préparation de leurs oraux.

L'ouvrage se termine par :

— les **corrigés** détaillés de tous les exercices ;

— des **annexes**, apportant les compléments indispensables à la réalisation dès le début de l'année de travaux pratiques utilisant la *spectrophotométrie*, la *conductimétrie*, la *potentiométrie* et la *pH-métrie*. D'autres sont consacrées à la *nomenclature en Chimie inorganique et organique*, à des *tables de constantes* et à une présentation de la *spectroscopie infrarouge* utilisée dans le cours de Chimie Organique et en travaux pratiques.

— un **index** très complet termine ce livre.

En écrivant ce livre, nous avons souhaité réaliser un ouvrage agréable, clair et attrayant, qui, nous l' espérons, permettra à de nombreux étudiants d'apprécier la Chimie, de préparer avec succès les concours et saura susciter chez certains une vocation de chimistes. Nous serions très heureux d' avoir atteint ces objectifs.

Nous acceptons bien volontiers les suggestions, remarques et critiques de nos collègues et de leurs étudiants; par avance nous les en remercions.

Les auteurs

SOMMAIRE

1 Classification périodique des éléments 5
2 Architecture moléculaire 34
3 Vitesses de réaction 67
4 Cinétique des réactions complexes 100
5 Mécanismes réactionnels en cinétique homogène 125
6 Stéréochimie des molécules organiques 163
7 Réactivité de la double liaison carbone-carbone 204
8 Organomagnésiens mixtes 234
9 Modèle quantique de l'atome 261
10 Structure électronique des molécules 296
11 Interactions de faible énergie 329
12 Composés à liaison carbone-halogène 351
13 Composés à liaison simple carbone-azote 387
14 Composés à liaison simple carbone-oxygène 403
15 Applications du premier principe à la chimie 437
16 Équilibres acido-basiques 478
17 Équilibres de complexation 523
18 Équilibres de précipitation 549
19 Équilibres d'oxydoréduction 574

Corrigé des exercices 607
Annexes 655
Programmes 682
index 685

1 Classification périodique des éléments

OBJECTIFS

- Connaître les quatre nombres quantiques permettant de décrire l'état d'un électron.
- Savoir que l'énergie d'un atome est quantifiée et que les niveaux d'énergie correspondants peuvent être dégénérés.
- Savoir déterminer la configuration électronique d'un atome et de ses ions dans leur état fondamental en appliquant le principe de Pauli et les règles de Klechkowski et Hund.
- Comprendre et connaître la structure de la classification périodique.
- Savoir définir l'énergie d'ionisation d'un atome, l'affinité électronique d'un atome et l'électronégativité de Mulliken d'un élément.
- Savoir interpréter l'évolution de ces grandeurs au sein de la classification périodique.

PRÉREQUIS

- Notion d'élément chimique.
- Quantification des échanges d'énergie électronique (*cf. Term. S*).
- Quantification des niveaux d'énergie d'un atome(*cf. Term. S*).
- Interprétation des spectres de raies (*cf. Term. S*).

INTRODUCTION

La découverte de la structure de l'atome au début du vingtième siècle a marqué une grande étape dans l'avancée des connaissances.
Cependant, de nombreux phénomènes mis en évidence et demeurant sans interprétation tels que les spectres d'émission des atomes, l'effet Compton, l'effet Zeeman,…ont conduit les physiciens et chimistes du vingtième siècle à abandonner le modèle classique de la mécanique newtonienne en particulier et à introduire un nouveau modèle : la mécanique quantique.
La mécanique quantique se révèle indispensable pour décrire les phénomènes qui se produisent à l'échelle submicroscopique, c'est-à-dire au niveau des noyaux atomiques, des atomes, des molécules,…
Elle a permis une interprétation et une compréhension nouvelles de la classification périodique établie par le chimiste russe D. Mendeleiëv au XIX*e siècle après collecte et analyse d'un très grand nombre de données expérimentales.*

1 Quantification de l'énergie d'un atome

1.1 • Interactions matière – rayonnement

(*) Le modèle est appelé *corps noir* : à température constante, un corps noir est supposé absorber toutes les radiations qu'il émet.

h est la constante de Planck :
$h = 6{,}626.10^{-34}$ J.s

(**) Les métaux peuvent émettre des électrons lorsqu'ils sont irradiés par des rayonnements de fréquence appropriée.

La quantification de l'énergie a été introduite en 1900 par M. Planck pour interpréter le rayonnement émis par des corps lorsqu'ils sont chauffés à température uniforme(*) : il a postulé que les échanges d'énergie entre la matière et un rayonnement monochromatique de fréquence ν ne peuvent se faire que par quantités finies d'énergie appelées **quanta**.

Un quantum d'énergie correspond à la plus petite énergie qui peut être échangée.

Pour un rayonnement de fréquence ν, cette énergie a pour valeur :

$$\epsilon = h \,.\, \nu$$

En 1905, pour interpréter l'effet photoélectrique(**), A. Einstein a extrapolé le concept de Planck en considérant qu'un rayonnement monochromatique de fréquence ν est constitué de particules appelées **photons**.

Un photon est une particule de masse nulle.
L'énergie ε de chaque photon de fréquence ν vaut :

$$\epsilon = h \,.\, \nu$$

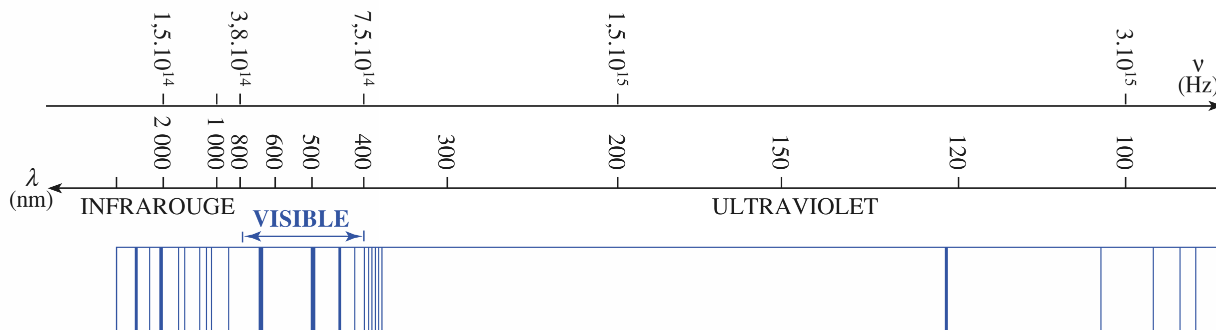
1.2 • Spectre des atomes

1.2.1. Obtention du spectre de l'atome d'hydrogène

Un tube à décharge est un tube de verre muni à ses extrémités de deux électrodes métalliques et qui contient un gaz sous faible pression (dans le cas considéré, il s'agit de dihydrogène à une pression proche de 1,5 mbar).

Lorsqu'on applique une tension élevée, de l'ordre de quelques centaines de volts, entre ses électrodes, un courant formé d'ions et d'électrons traverse le tube qui devient luminescent.

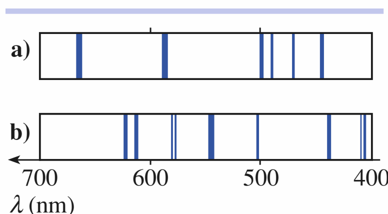
Des chocs inélastiques se produisent entre ces particules et les molécules de dihydrogène : certaines de ces molécules vont se dissocier en atomes d'hydrogène. Ces atomes sont excités lors des collisions et vont se désexciter en émettant des radiations électromagnétiques. L'analyse, par un prisme ou un réseau, du rayonnement émis permet d'obtenir le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène (*doc.* 1)



Doc. 1 Spectre de l'atome d'hydrogène au voisinage du domaine visible.

1.2.2. Spectre de l'atome d'hydrogène et des autres atomes

Le spectre d'émission obtenu pour l'atome d'hydrogène est discontinu : c'est un spectre de raies. Les fréquences des radiations monochromatiques émises ne peuvent prendre que certaines valeurs ; elles sont **quantifiées**.



Doc. 2 Spectres d'émission de différents atomes.
Le spectre d'émission (ou d'absorption) des atomes d'un élément est toujours constitué des mêmes raies : il est caractéristique de cet élément : (**a**) hélium ; (**b**) mercure.

Comme l'atome d'hydrogène, les atomes des autres éléments chimiques ont un spectre d'émission constitué de raies. Ces spectres sont caractéristiques et permettent d'identifier ces atomes (*doc.* 2).

1.3 • La physique quantique

L'interprétation des spectres d'émission des atomes des différents éléments chimiques n'a pu être faite à l'aide de la mécanique newtonienne. Un nouveau modèle de description de la matière s'est alors avéré nécessaire : la *mécanique quantique*. Les principaux résultats de cette théorie seront présentés au chapitre 9.

Dans ce chapitre, nous nous limiterons à une approche énergétique.

2 Quantification de l'énergie

2.1 • Les nombres quantiques

En mécanique quantique, l'état d'un électron d'un atome peut être décrit à l'aide de quatre nombres dits *quantiques* et notés : n, ℓ, m_ℓ et m_s.

• n est appelé nombre quantique principal. C'est un nombre entier positif :

$$n \in \mathbb{N}^*$$

• ℓ est appelé nombre quantique secondaire ou azimutal. C'est un nombre entier positif ou nul inférieur ou égal à n – 1 :

$\ell \in \mathbb{N}$ $\qquad 0 \leqslant \ell \leqslant n-1$

• m_ℓ est appelé nombre quantique magnétique. C'est un entier relatif compris entre $-\ell$ et $+\ell$:

$m_\ell \in \mathbb{Z}$ $\qquad -\ell \leqslant m_\ell \leqslant +\ell$

• m_s est appelé nombre quantique magnétique de spin. Pour un électron, m_s peut prendre deux valeurs seulement :

$$m_s = +\frac{1}{2} \quad \text{ou} \quad m_s = -\frac{1}{2}$$

L'état d'un électron est décrit par le **quadruplet** :
(n, ℓ, m_ℓ, m_s)

2.2 • Niveaux d'énergie des électrons dans un atome

L'énergie d'un électron d'un atome ne peut prendre que certaines valeurs bien déterminées : **cette énergie est quantifiée.**

Ces valeurs ne dépendent que du nombre quantique principal n et du nombre quantique secondaire ℓ(*).

(*) En l'absence de champ électrique ou magnétique.

L'énergie d'un atome est égale à la somme des énergies de ses différents électrons : elle est donc quantifiée.

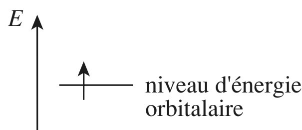
L'observation d'un spectre de raies s'explique par le fait que l'énergie de l'atome est quantifiée, c'est-à-dire qu'elle ne peut prendre que certaines valeurs.

Les électrons d'un atome se répartissent sur des niveaux d'énergie.
Un niveau d'énergie est caractérisé par un doublet (n, ℓ).
Ces niveaux sont traditionnellement repérés par des notations systématiques (*doc.* 3).
Ainsi :
– le niveau ***ns*** correspond au doublet $(n, \mathbf{0})$;
– le niveau ***np*** correspond au doublet $(n, \mathbf{1})$;
– le niveau ***nd*** correspond au doublet $(n, \mathbf{2})$;
– le niveau ***nf*** correspond au doublet $(n, \mathbf{3})$.

ℓ	0	1	2	3	4
niveau d'énergie	*s*	*p*	*d*	*f*	*g*

Doc. 3 Les notations *s*, *p*, *d*, *f* et *g* sont d'origine spectroscopique.

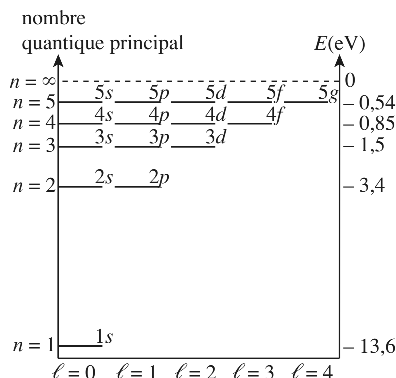
(*) Nous étudierons au chapitre 9 ces orbitales atomiques, souvent notées O.A., parfois représentées par des cases *quantiques*.



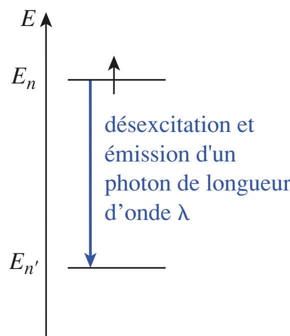
Doc. 4 L'électron est représenté par une flèche orientée :
– vers le haut pour $m_s = + 1/2$;
– vers le bas pour $m_s = - 1/2$.

L'énergie cinétique acquise par un électron, de charge $- e = - 1{,}60 . 10^{-19}$ C, accéléré par une différence de potentiel de 1,00 V, est égale à 1,00 électronvolt (1,00 eV) avec :

$$\mathbf{1{,}00\ eV = 1{,}60.10^{-19}\ J}$$



Doc. 5 Diagramme énergétique pour un atome d'hydrogène.



Doc. 6 Désexcitation de l'atome d'hydrogène. L'énergie se conserve au cours du processus : $E_n = E_{n'} + \varepsilon$.

Cependant, si on considère le niveau 2*p* défini par $n = 2$ et $\ell = 1$, on peut envisager trois valeurs différentes pour $m_\ell = -1, 0, 1$. Les trois triplets (n, ℓ, m_ℓ) correspondants, soit (2, 1, 1), (2, 1, 0) et (2, 1, – 1), caractérisent trois orbitales atomiques(*) d'égale énergie.

Lorsqu'à un même niveau d'énergie correspondent plusieurs orbitales atomiques, ce niveau d'énergie est dit dégénéré.

Ainsi, le niveau 2*p* est trois fois dégénéré.

L'état d'un électron dans un atome est donc décrit par une orbitale, associée à un niveau d'énergie orbitalaire, et par un état de spin, correspondant à l'une des deux valeurs possibles du nombre quantique magnétique de spin. On peut dire alors que l'électron « occupe » le niveau d'énergie orbitalaire ; on le représente schématiquement (*doc.* 4).

***Pour s'entraîner :* ex. 1 et 2**

2.3 • Diagramme énergétique

Le diagramme énergétique est constitué par la représentation des différents niveaux d'énergie des électrons dans l'atome classés par ordre croissant d'énergie.

L'état de plus basse énergie de l'atome est son état *fondamental* ; c'est l'état le plus stable. Les états d'énergie supérieure sont dits *excités*.

La représentation énergétique de l'atome consiste à figurer les niveaux d'énergie orbitalaire et les électrons qui les occupent.

2.3.1. Cas de l'atome d'hydrogène

Dans le cas particulier de l'atome d'hydrogène, *constitué d'un noyau et d'un électron unique*, les différents niveaux d'énergie électronique de l'atome ne dépendent que du nombre quantique principal *n*.

Le niveau de référence, égal à 0, correspond à l'atome d'hydrogène ionisé : proton et électron immobiles, mais séparés par une distance infinie. Les niveaux d'énergie possibles pour l'électron de l'atome d'hydrogène valent alors :

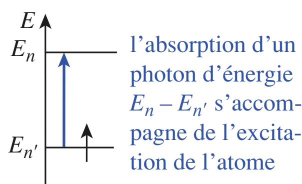
$$E_n = -\frac{E}{n^2} \quad \text{avec} \quad E = 13{,}6\ \text{eV}$$

Le *document* 5 présente le diagramme énergétique de l'atome d'hydrogène. À la valeur n du nombre quantique principal correspondent n valeurs du nombre quantique secondaire ℓ $(0, 1, \dots, n - 1)$ et à chaque valeur de ℓ correspondent $2\ell + 1$ valeurs du nombre quantique magnétique m_ℓ $(-\ell, \dots, 0, \dots, +\ell)$. En conséquence, au niveau d'énergie E_n, caractérisé par le nombre quantique principal n, correspondent n^2 orbitales atomiques de triplets (n, ℓ, m_ℓ) : un niveau d'énergie $\boldsymbol{E_n}$ est **$\boldsymbol{n^2}$ fois dégénéré**.

Lorsque l'énergie électronique de l'atome vaut E_n avec $n > 1$, l'électron occupe le niveau d'énergie E_n : il peut effectuer une transition vers un niveau d'énergie $E_{n'}$ avec $n' < n$. Lors de cette transition, l'énergie de l'atome diminue : on dit alors qu'il se *désexcite* (*doc.* 6).

La désexcitation de l'atome du niveau E_n vers le niveau $E_{n'}$ s'accompagne de l'émission d'un photon d'énergie :

$$\varepsilon = E_n - E_{n'}$$



Doc. 7 Absorption d'un photon.

Or $\epsilon = h.\nu = \dfrac{h.c}{\lambda}$, la longueur d'onde de la radiation émise vaut donc :

$$\lambda = \frac{h.c}{E_n - E_{n'}}$$

Réciproquement, un photon de cette énergie peut être absorbé par un atome d'hydrogène dont l'énergie électronique est égale à $E_{n'}$. Son unique électron qui occupait initialement le niveau $E_{n'}$ effectue alors une transition vers le niveau E_n (*doc.* 7).

APPLICATION 1

Longueur d'onde d'une radiation

Les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène ont pour valeur en eV *:* $E_n = -13{,}6 / n^2$.

Quelle est la longueur d'onde de la radiation λ émise lors de la désexcitation du niveau E_4 vers le niveau E_2 ? À quel domaine appartient cette radiation ?

Données : $h = 6{,}626 . 10^{-34}$ J.s ;
$c = 3{,}00 . 10^8$ m.s^{-1} ; 1,00 eV = $1{,}60 . 10^{-19}$ J.

Lors de la désexcitation du niveau E_4 vers le niveau E_2, un photon d'énergie $\epsilon = E_4 - E_2$ est émis.

Or : $\epsilon = h.\nu = \dfrac{h.c}{\lambda}$

La longueur d'onde de la radiation λ associée à ce photon s'en déduit :

$$\lambda = \frac{h.c}{E_4 - E_2}$$

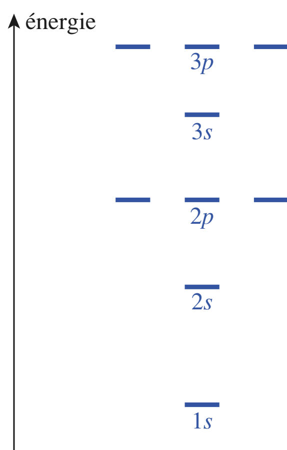
Soit numériquement :

$$\lambda = \frac{6{,}626.10^{-34} \times 3{,}00.10^8}{1{,}60.10^{-19} \times \left(-\frac{13{,}6}{4^2} + \frac{13{,}6}{2^2}\right)}$$

$\boldsymbol{\lambda} = 4{,}87.10^{-7}$ m = **487 nm**

La radiation correspondante appartient à la lumière visible (400 à 800 nm). Elle est de couleur bleue.

Pour s'entraîner : **ex. 1, 4 et 5**



Doc. 8 L'ordre des énergies des cinq premières sous-couches est le même pour tous les atomes polyélectroniques.

n	1	2	3	4
couche	*K*	*L*	*M*	*N*

Doc. 9 Notation des couches électroniques. Ces notations sont valables pour tous les atomes, y compris l'atome d'hydrogène.

2.3.2. Cas des autres atomes : atomes polyélectroniques

Pour les atomes polyélectroniques, c'est-à-dire possèdant plus d'un électron, les niveaux d'énergie dépendent de n et de ℓ. (*doc.* 8).

On retrouve la notion de couche électronique utilisée dans l'enseignement secondaire. Une couche est définie par le nombre quantique principal n et elle est désignée par une lettre majuscule K, L, M, N, (*doc.* 9).

Le terme de sous-couche désigne un niveau d'énergie (n, ℓ).

Ainsi, la couche L correspondant à $n = 2$ est constituée des deux sous-couches $2s$ et $2p$. Chaque sous-couche comprend une ou plusieurs orbitales atomiques, une par valeur de m_ℓ possible.

Lorsqu'un électron d'énergie $E_{n,\ell}$ se désexcite vers le niveau $E_{n',\ell'}$, il y a émission d'un photon d'énergie ϵ :

$$\epsilon = E_{n,\ell} - E_{n',\ell'}$$

Avec $\epsilon = h.\nu = \dfrac{h.c}{\lambda}$, la longueur d'onde de la radiation émise vaut :

$$\lambda = \frac{h.c}{E_{n,\ell} - E_{n',\ell'}}$$

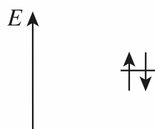
3 Configuration électronique d'un atome

3.1 • Configurations électroniques

Établir la configuration électronique d'un atome, ou d'un ion monoatomique, dans un état donné consiste à indiquer la répartition, dans cet état, des électrons dans les différentes sous-couches ou les différentes orbitales atomiques, 1*s*, 2*s*, 2*p*, 3*s*,… le nombre d'électrons étant noté en exposant.

Ainsi, la notation $1s^2$ signifie que deux électrons « occupent » l'orbitale atomique 1*s*. Pour un atome ou un ion monoatomique, il existe autant de configurations électroniques que d'états. On s'intéresse généralement à la configuration électronique d'un atome ou d'un ion monoatomique dans son état fondamental, état le plus stable.

Pour établir la configuration électronique d'un atome polyélectronique dans son *état fondamental*, trois règles doivent être appliquées : le *principe de Pauli, la règle de Klechkowski et la règle de Hunol*.



Doc. 10 Représentation énergétique de la configuration $1s^2$. L'électron de nombre magnétique de spin $m_s = +1/2$ est représenté par une flèche orientée vers le haut, celui de spin $m_s = -1/2$ est représenté par une flèche orientée vers le bas.

3.2 • Principe de Pauli

Dans un édifice monoatomique, deux électrons ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques (n, ℓ, m_ℓ, m_s) identiques.

Ainsi, deux électrons qui occupent une sous-couche 1*s* sont décrits par le quadruplet (1, 0, 0, + 1/2) pour l'un et (1, 0, 0, – 1/2) pour l'autre.
Ils ont la même énergie, mais leurs nombres magnétiques de spin sont opposés ; on dit que leurs spins sont *antiparallèles* ou *appariés* (*doc.* 10).

Une orbitale atomique ne peut donc pas décrire plus de deux électrons.

Ainsi, une sous-couche *s* peut contenir au plus deux électrons, une sous-couche *p* au plus six électrons, une sous-couche *d* au plus dix électrons, une sous-couche *f* au plus quatorze électrons.
Une sous-couche qui contient le maximum d'électrons qu'il lui est permis de contenir est dite *saturée*.

Le principe de Pauli a déjà été énoncé en classe de Seconde :

Chaque couche ne peut contenir qu'un nombre limité d'électrons : la couche de numéro n contient au maximum $2n^2$ électrons (*doc.* 11).

La couche M(n = 3) peut contenir au maximum 18 électrons (2×3^2) :
– 2 sur la sous-couche 3*s* ;
– 6 sur la sous-couche 3*p* ;
– 10 sur la sous-couche 3*d*.

Doc. 11 Saturation de la couche M.

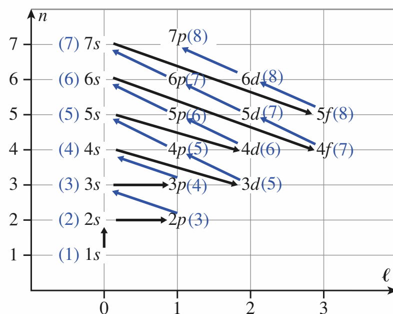
3.3 • Règle de Klechkowski

À l'état fondamental, l'énergie de l'atome est minimale : cela correspond à une occupation des niveaux d'énergie électronique les plus bas.
La règle de Klechkowski(*) est une règle empirique qui permet de retrouver l'ordre de remplissage des sous-couches afin d'obtenir la configuration électronique **d'un atome dans son état fondamental**.

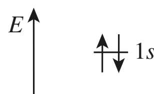
(*) La règle de Klechkowski est parfois appelée principe de construction (ou principe de l'Aufbau).

Dans un atome polyélectronique, l'ordre de remplissage des sous-couches (caractérisées par les nombres quantiques n et ℓ) est celui pour lequel la somme ($n + \ell$) croît.
Quand deux sous-couches ont la même valeur pour la somme ($n + \ell$), la sous-couche qui est occupée la première est celle dont le nombre quantique principal n est le plus petit.

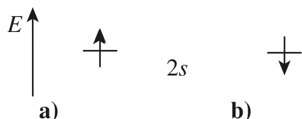
Le *document* 12 indique un moyen mnémotechnique pour retrouver l'ordre de remplissage des sous-couches donné par la règle de Klechkowski.



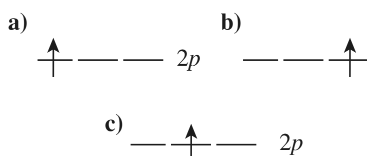
Doc. 12 L'ordre de remplissage est établi en suivant les flèches bleues tracées toutes parallèles à celle joignant 2*p* et 3*s*, puis les flèches noires tracées de façon à relier les extrémités des flèches bleues. Les valeurs de ($n + \ell$) sont indiquées entre parenthèses.



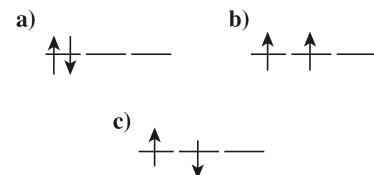
Doc. 13 Configuration électronique de l'hélium à l'état fondamental.



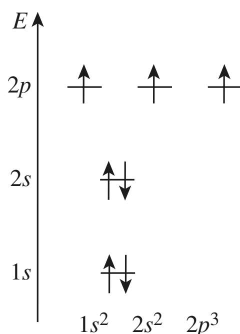
Doc. 14 Pour l'atome isolé, ces deux états sont équivalents ; on donne le plus souvent la représentation (a).



Doc. 15 États (avec $m_s = + 1/2$) isoénergétiques pour l'atome de bore isolé.



Doc. 16 Différents états correspondants à la configuration $2p^2$.



Doc. 17 Représentation énergétique de l'atome d'azote à l'état fondamental ; il possède trois électrons célibataires.

3.4 • Répartition des électrons dans les orbitales atomiques des sous-couches

3.4.1. Atomes de numéro atomique *Z* < 6

■ **Hélium (*Z* = 2) : $1s^2$**

Les deux électrons sont décrits par l'orbitale atomique 1*s* et, conformément au principe de Pauli, ont leurs spins appariés (*doc.* 13).
La sous-couche 1*s* est alors saturée.

■ **Lithium (*Z* = 3) : $1s^2\ 2s^1$**

Les deux électrons de l'orbitale atomique 1*s* ont leurs spins appariés.
Quel est le spin du troisième électron ?
En l'absence de champ extérieur, les deux valeurs de m_s sont équiprobables et les deux configurations correspondantes ont même énergie (*doc.* 14).
L'électron non apparié est dit *célibataire*.

■ **Béryllium (*Z* = 4) : $1s^2\ 2s^2$**

Les deux sous-couches 1*s* et 2*s* sont saturées ; leurs électrons ont des spins appariés.

■ **Bore (*Z* = 5) : $1s^2\ 2s^2\ 2p^1$**

Les trois orbitales atomiques composant la sous-couche 2*p* ont la même énergie. En l'absence d'un champ extérieur, l'électron peut être décrit par n'importe laquelle de ces trois orbitales atomiques ; les configurations correspondantes ont même énergie et sont équiprobables (*doc.* 15). De plus, les deux valeurs de m_s sont équiprobables dans ces conditions.

3.4.2. Cas de l'atome de carbone

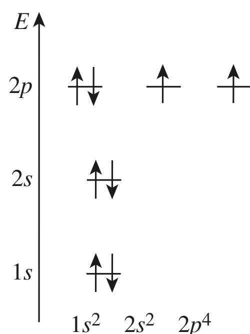
Le cas du carbone (*Z* = 6) pose un problème. Les cinq premiers électrons étant dans le même état que pour l'atome de bore, trois possibilités différentes s'offrent pour décrire l'état du sixième électron (*doc.* 16) puisque le niveau 2*p* est dégénéré.
• Il est décrit par la même orbitale atomique 2*p* que le cinquième électron ; leurs spins sont alors nécessairement appariés pour respecter le principe de Pauli (*doc.* 16 a) ;
• Il est décrit par une orbitale atomique 2*p* différente (mais de même énergie) de celle qui décrit le cinquième électron ; le principe de Pauli n'impose aucune relation entre leurs spins :
– les spins des deux électrons peuvent être parallèles ; ils ont alors la même valeur du nombre quantique magnétique de spin m_s (*doc.* 16 b) ;
– les spins de ces deux électrons peuvent être opposés ou antiparallèles ; leurs nombres quantiques magnétiques de spin ont alors des valeurs opposées (*doc.* 16 c).

Ces trois états ont-ils la même énergie ? Sinon, quel est celui qui correspond à l'énergie minimale, c'est-à-dire à l'état fondamental de l'atome ?
La règle de Hund permet de déterminer la configuration la plus stable.

3.4.3. Règle de Hund

Quand un niveau d'énergie est dégénéré et que le nombre d'électrons n'est pas suffisant pour saturer ce niveau, l'état de plus basse énergie est obtenu en utilisant le maximum d'orbitales atomiques, les spins des électrons non appariés étant parallèles.

La configuration électronique du carbone dans son état fondamental s'écrit $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$.
Conformément à la règle de Hund, elle correspond à un état comportant deux *électrons célibataires* à spins parallèles (*doc.* 16 b).
L'application de la règle de Hund permet aussi de préciser la répartition des électrons des atomes d'azote (*Z*(N) = 7) et d'oxygène (*Z*(O) = 8) dans leur état fondamental (*doc.* 17, 18).



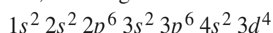
Doc. 18 À l'état fondamental, l'atome d'oxygène possède deux électrons célibataires : il est paramagnétique.

Remarque : La règle de Hund traduit la tendance naturelle des spins à être parallèles. Pour obliger deux électrons à avoir deux spins opposés, il est nécessaire de leur fournir de l'énergie ; c'est pourquoi l'état le plus stable est celui où les spins sont parallèles.

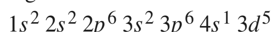
Il est possible de vérifier expérimentalement la règle de Hund car la présence **d'électrons célibataires** (non appariés dans une orbitale) dans un atome ou un édifice polyatomique lui confère des propriétés magnétiques particulières : il est **paramagnétique** (*doc.* 18) alors qu'en l'absence d'électrons célibataires, il est **diamagnétique**. De telles espèces se comportent différemment dans un champ magnétique inhomogène. Ces notions seront étudiées en Physique en seconde année.

La règle de Klechkowski est empirique, elle peut présenter des **exceptions**. Ainsi, pour l'atome de :

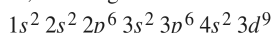
• chrome, la configuration attendue est :


$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^4$

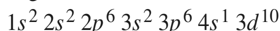
la configuration réelle est :


$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1\ 3d^5$

• cuivre, la configuration attendue est :


$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^9$

la configuration réelle est :


$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1\ 3d^{10}$

Ces deux exemples s'expliquent par la **stabilisation particulière des sous-couches totalement ou à demi-remplies.**

3.5 • Une conséquence de la règle de Klechkowski

■ À l'état fondamental, les dix-huit électrons de l'atome d'argon (Z = 18) permettent de saturer les niveaux énergétiques jusqu'au niveau $3p$ inclus ; sa configuration électronique est alors : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$.

L'atome de potassium (Z = 19) a un électron de plus que celui d'argon.

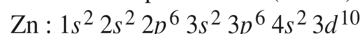
Quelle orbitale décrit le dix-neuvième électron ?

À partir de $n = 3$, existent des O.A. de type d caractérisées par un nombre quantique azimutal ℓ égal à 2. Pour une O.A. $3d$, la somme $(n + \ell)$ est égale à 5 ; pour une O.A. $4s$, la somme $(n + \ell)$ est égale à (4 + 0), soit 4.

Conformément à la règle de Klechkowski (*doc.* 12), le niveau $4s$ est occupé avant le niveau $3d$ et l'état fondamental de l'atome de potassium correspond donc à la configuration : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1$.

■ L'occupation du niveau $3d$ ne commence qu'après saturation du niveau $4s$ (c'est-à-dire pour l'élément de numéro atomique Z = 21) : les configurations dans l'état fondamental des atomes de calcium (Z = 20) et de scandium (Z = 21) sont donc respectivement : Ca : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2$; Sc : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^1$

La saturation du niveau $3d$ s'achève pour le zinc (Z = 30) :


Zn : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}$

On revient alors au remplissage des O.A. $4p$. Le même phénomène se produit avec les niveaux $5s$ et $4d$, puis $6s$ et $5d$, et ainsi de suite.

APPLICATION 2

Quelques configurations électroniques

Déterminer les configurations électroniques des atomes d'aluminium, titane et praséodyme dans leur état fondamental. Préciser la répartition des électrons dans les sous-couches non saturées.

Données : Z(Al) = 13 ; Z(Ti) = 22 ; Z(Pr) = 59.

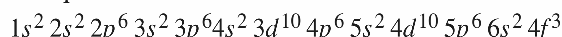
• L'atome d'aluminium de numéro atomique Z = 13 possède treize électrons ; sa configuration électronique dans l'état fondamental s'en déduit : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^1$.

• L'atome de titane de numéro atomique Z = 22 possède vingt-deux électrons ; sa configuration électronique dans l'état fondamental s'en déduit : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2 3d^2$.

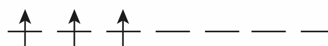
D'après la règle de Hund, les deux électrons $3d$ occupent deux niveaux d'énergie orbitalaire avec des spins parallèles :



• L'atome de praséodyme de numéro atomique Z = 59 possède cinquante-neuf électrons ; sa configuration électronique dans l'état fondamental s'en déduit :


$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^6\ 6s^2\ 4f^3$

D'après la règle de Hund, les trois électrons $4f$ occupent trois niveaux d'énergie orbitalaire avec des spins parallèles :



Pour s'entraîner : **ex. 6, 7, 8 et 9**

3.6 • Électrons de cœur et électrons de valence

Pour un atome, les électrons dont l'énergie est la plus grande occupent les dernières sous-couches remplies ; ce sont ceux qui sont les moins liés au noyau. Ces électrons sont donc plus sensibles aux perturbations extérieures : ils sont appelés *électrons de valence*. Ce sont les *électrons de valence qui sont mis en jeu dans les réactions chimiques.*

Les électrons de valence sont ceux dont le nombre quantique principal est le plus élevé et ceux qui appartiennent à des sous-couches en cours de remplissage.

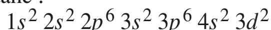
Les autres électrons de l'atome sont appelés **électrons de cœur** : ils occupent les sous-couches de plus basse énergie ; ce sont les électrons les plus liés au noyau.

Ainsi, pour l'atome de carbone de configuration $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$, les électrons de valence sont les électrons $2p$ et $2s$ ($n = 2$) et les électrons de cœur sont les électrons $1s$ ($n = 1$).

Pour alléger l'écriture des configurations électroniques, on remplace la totalité ou une partie des électrons de cœur par le symbole chimique du gaz noble qui possède ce nombre d'électrons.

Ainsi, la configuration électronique de l'aluminium ($Z = 13$) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^1$ peut s'écrire de façon simplifiée [Ne] $3s^2\ 3p^1$ puisque la configuration électronique du néon dans son état fondamental s'écrit : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$.
La configuration $3s^2\ 3p^1$ est appelée *configuration électronique de valence*.

• La configuration électronique de l'atome de titane :

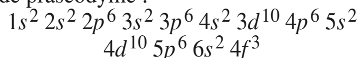

$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^2$

peut s'écrire de façon simplifiée, **en donnant la configuration de valence selon *n* croissant :**

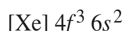

[Ar] $3d^2\ 4s^2$

L'atome de titane possède quatre électrons de valence.

• La configuration électronique de l'atome de praséodyme :


$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^6\ 6s^2\ 4f^3$

peut s'écrire de façon simplifiée, **en donnant la configuration de valence selon *n* croissant :**


[Xe] $4f^3\ 6s^2$

Cet atome possède cinq électrons de valence.

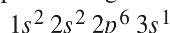
Pour trouver la configuration de cœur, on considère la configuration directement issue de l'application de la règle de Klechkowski et on y repère la sous-couche saturée np^6 de n le plus élevé.

3.7 • Configuration électronique d'un ion

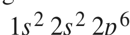
La configuration électronique d'un ion dans son état fondamental se déduit de la configuration électronique d'un atome dans son état fondamental.

■ Pour obtenir un cation monoatomique à partir d'un atome, il faut arracher à cet atome un ou plusieurs électrons. Les électrons de valence de la sous-couche d'énergie la plus élevée sont les plus faciles à arracher. Leur départ conduit à l'ion correspondant dans son état fondamental.

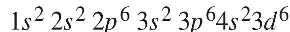
• L'atome de sodium ($Z = 11$) a pour configuration dans son état fondamental :


$$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$$

Pour obtenir l'ion sodium Na^+ dans son état fondamental, on arrache l'unique électron de valence ; d'où la configuration de Na^+ dans son état fondamental :

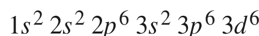

$$1s^2\ 2s^2\ 2p^6$$

• L'atome de fer ($Z = 26$) a pour configuration électronique dans son état fondamental :


$$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6 4s^2 3d^6$$

Un atome de fer a donc huit électrons de valence : six électrons $3d$ et deux électrons $4s$.

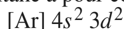
L'expérience montre que, lors de l'ionisation, **ce sont les électrons 4*s* qui sont arrachés en premier** : l'ion fer (II) a donc pour configuration électronique dans son état fondamental :


$$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^6$$

Ce résultat est général :

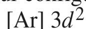
Lorsque, dans un atome, la dernière sous-couche occupée est une sous-couche $(n-1)\,d$ ou $(n-2)\,f$, ce sont les électrons occupant la sous-couche *ns* qui sont arrachés en premier lors de la formation des cations correspondants(*).

L'atome de titane a pour configuration :


[Ar] $4s^2\ 3d^2$

qui peut s'écrire [Ar] $3d^2\ 4s^2$.

L'ion Ti^{2+} a pour configuration :


[Ar] $3d^2$

(*) Cette ionisation permet de justifier la réécriture des configurations de valence dans l'ordre *n* croissant.

■ Pour obtenir un anion monoatomique à partir d'un atome, il faut ajouter à cet atome un ou plusieurs électrons. La configuration électronique de cet anion dans son état fondamental est déterminée en respectant le principe de Pauli et la règle de Klechkowski.

APPLICATION 3

Électrons de cœur, électrons de valence

1) *Établir les configurations électroniques de l'atome de brome (Z = 35) et de l'ion bromure* Br^-. *Écrire ces configurations de façon simplifiée à l'aide des configurations électroniques de l'argon* Ar *(Z = 18) ou du krypton* Kr *(Z = 36).*

2) *Quels sont les électrons de cœur et les électrons de valence de ces deux édifices monoatomiques ?*

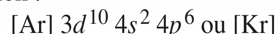
1) En appliquant la règle de Klechkowski et en respectant le principe d'exclusion de Pauli, on obtient pour l'atome de brome :



$$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^5$$

soit, de façon simplifiée : **[Ar]** $3d^{10}\ 4s^2\ 4p^5$

L'ion bromure Br^- possède un électron de plus que l'atome de brome. Cet électron peut se placer sur la sous-couche $4p$ qui est la dernière sous-couche occupée de l'atome de brome et qui n'est pas encore saturée. D'où la configuration :



$$[Ar]\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6 \text{ ou } [Kr]$$

2) Les électrons de valence sont ceux dont le nombre quantique principal est le plus grand :

$4s^2\ 4p^5$ pour l'atome, soit sept électrons de valence et

$4s^2\ 4p^6$ pour l'ion, soit huit électrons de valence.

Pour ces deux édifices, les électrons de cœur sont les électrons : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}$

Pour s'entraîner : **ex. 10 et 11**

4 Classification périodique des éléments

4.1 • Notion d'élément chimique

La notion d'élément chimique date du XVIIe siècle. Le physicien et chimiste R. Boyle en proposa alors la première définition : « un élément est ce qui est indécomposable ». A. L. de Lavoisier reprit l'idée de R. Boyle et la précisa en adoptant un point de vue expérimental. Le terme élément désignait alors le corps simple. Cette notion d'élément a été précisée au XXe siècle après la découverte de la structure de l'atome.

> Un corps simple est constitué d'atomes d'un seul élément.

Un atome est une entité électriquement neutre constituée :
• d'un noyau chargé positivement ; il est composé de nucléons : protons, porteurs de la charge électrique $e = 1{,}6.\ 10^{-19}$ C, et neutrons non chargés ;
• d'électrons, porteurs de la charge électrique $-\ e = -\ 1{,}6.\ 10^{-19}$ C, en mouvement autour du noyau.

Le nombre de protons que contient un noyau est appelé numéro atomique ou nombre atomique et est noté Z.
Le nombre de nucléons d'un noyau est appelé nombre de masse et noté A.

> Les protons et les neutrons ont des masses voisines :
> $m_p \approx m_n \approx 1{,}67 \,.\, 10^{-27}$ kg

> La masse de l'électron est environ 1 800 fois plus faible que celle d'un nucléon :
> $m_e = 9{,}1 \,.\, 10^{-31}$ kg

La charge du noyau est donc égale à $Z\,.\,e$, c'est pourquoi **le numéro atomique est aussi appelé nombre de charge**.

Le nombre de neutrons est égal à $A - Z$.

> La charge de l'électron étant exactement opposée à celle du proton : un atome contient autant d'électrons que de protons.

Le métal cuivre Cu, l'hydroxyde de cuivre (II) $Cu(OH)_2$, l'oxyde de cuivre (I) Cu_2O, l'oxyde de cuivre (II) CuO, le sulfate de cuivre (II) $CuSO_4$, $5H_2O$, l'iodure de cuivre (I) CuI sont des représentants de l'élément cuivre ; ils comportent tous des noyaux contenant vingt-neuf protons. $Z(Cu) = 29$.

C'est le numéro atomique *Z* qui caractérise un élément chimique.
Tous les représentants d'un élément chimique ont le même nombre de protons dans leur noyau.
Au cours des réactions chimiques, les différents éléments chimiques se conservent.
Un corps simple est constitué d'un seul élément chimique.

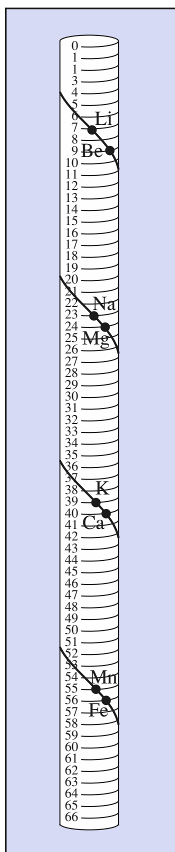
4.2 • Histoire de la classification des éléments

L'inventaire des différents éléments chimiques connus a de tous temps paru nécessaire aux chimistes. Ainsi, en 1787, A. L. de Lavoisier, A. Fourcroy, L.-B. Guyton et C.-L. Berthollet dressèrent la liste des trente-trois éléments chimiques connus à leur époque, mais ils n'établirent pas de classement.

À la suite des travaux sur l'électrolyse de H. Davy (découvreur du sodium et du potassium en 1807, du calcium et du strontium en 1808), J.B. Döbeireiner, en 1817, imagina le concept de triades basé sur les analogies de propriétés : *alcalino-terreux* (Ca, Sr, Ba) d'abord, *alcalins* (Li, Na, K) et *halogènes* (Cl, Br, I) ensuite.

P. Kremers franchit une nouvelle étape en montrant que des éléments pouvaient appartenir à deux triades disposées perpendiculairement.

La notion de triade conduisit au concept de familles chimiques : alcalins, alcalino-terreux, halogènes, puis chalcogènes (O, S, Se, Te) ou analogues de l'azote (N, P, As, Sb, Bi), mais aussi à la notion de périodicité dans les propriétés chimiques des éléments.



Doc. 13 Modèle de la vis tellurique.

La première tentative moderne de classement est due à A. Béruyer de Chancourtois (1862). Pressentant que les propriétés des éléments reposaient sur la toute nouvelle notion de masse atomique proposée par S. Cannizaro (1858), il disposa les éléments sur le long d'une hélice s'enroulant autour d'un cylindre de façon que les membres d'une même famille se trouvent sur la même génératrice (*doc.* 19).

J. Newlands (1865) proposa une nouvelle classification en rangeant, toujours par masse atomique croissante, les éléments par famille au sein de sept groupes ; le premier terme de chaque groupe étant à chaque fois l'un des éléments les plus légers connus à l'époque (H, Li, Be, B, C, N et O). Chaque élément d'un groupe avait les propriétés voisines des éléments situés sept cases avant et sept cases plus loin : d'où l'appellation de « loi des octaves » qu'il choisit.

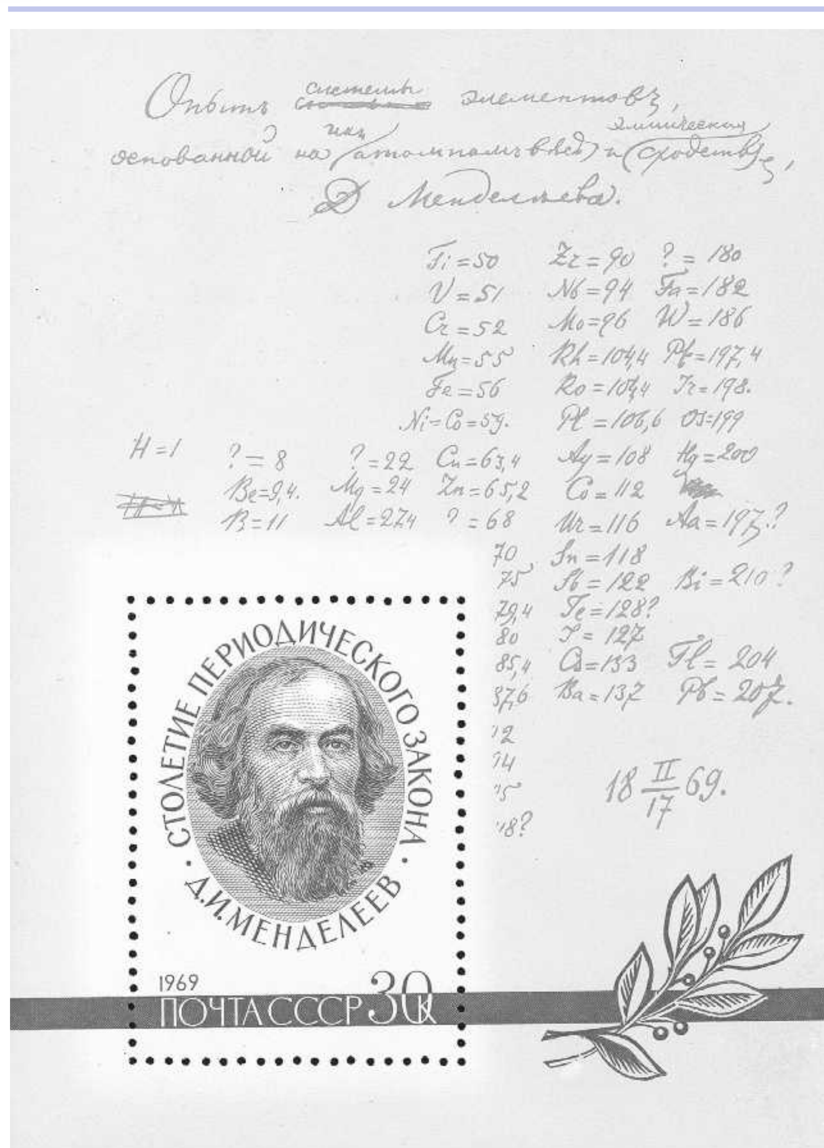
La classification périodique de D. Mendeleïev date de 1869.

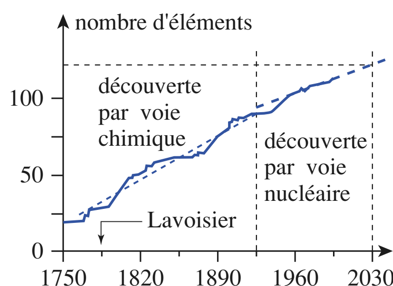
Établie par ordre croissant des masses atomiques, elle rend compte de la périodicité des propriétés chimiques des éléments et en particulier de leur valence (*cf. chap.* 2). Pendant la même période, L. Meyer parvint à des conclusions voisines en considérant les volumes atomiques.

D. Mendeleïev eut, en 1871, l'idée de modifier l'ordre de certaines masses atomiques pour faire correspondre les propriétés d'un corps n'appartenant dans son tableau initial à la même colonne. Ayant, et ce fut la grande originalité de sa démarche scientifique, présupposé l'existence d'éléments encore inconnus, il laissa en outre certaines places vacantes et prédit les propriétés des éléments correspondants (*doc.* 20, page suivante).

La découverte, en 1875 par P. Le Coq De Boisbaudran, du gallium : élément de masse atomique de 69,7 $g.mol^{-1}$, dont les propriétés correspondaient très exactement à celles prévues par D. Mendeleïev (masse voisine de 71 et propriétés analogues à celles de l'aluminium), puis celle du germanium par C. Winkler en 1886 confirmèrent la validité de cette classification.

Doc. 20 La classification établie ▶ par D. Mendeleïev se présente différemment de celle utilisée actuellement.





Doc. 21 Évolution chronologique du nombre d'éléments chimiques connus… Les éléments chimiques connus avant 1925, presque tous stables, ont été essentiellement découverts par voie chimique. Ceux mis en évidence au-delà, tous radioactifs, sont de purs produits de la Physique nucléaire.

La découverte des *gaz nobles*, ou gaz rares, (l'argon en 1894 par W. Ramsay et Lord Raleigh, puis l'hélium, le néon, le krypton et le xénon toujours par W. Ramsay et le radon en 1900 par F. E. Dorn) amena les chimistes et les physiciens à rajouter une colonne à la classification.

L'explication rationnelle de la classification de D. Mendeleïev ne fut rendue possible que par la découverte de la charge électrique du noyau par E. Rutherford en 1910. En 1913, H. Moseley corréla le numéro atomique des éléments et leur place dans le tableau périodique.

D'autres éléments trouvés, tous radioactifs, ont été obtenus par bombardement de cibles métalliques, constituées d'atomes de plus en plus lourds, avec des flux de particules (neutrons, noyaux d'hélium, cations bore, carbone, oxygène, argon, nickel…) possédant des énergies de plus en plus grandes grâce à des accélérateurs gigantesques (*doc*. 21).

4.3 • La classification périodique

4.3.1. Structure du tableau périodique

Dans le tableau périodique, les éléments sont rangés de gauche à droite par ordre croissant de leur numéro atomique *Z*.

La classification actuelle se présente sous la forme d'un tableau de sept lignes numérotées de haut en bas, appelées *périodes*, et dix-huit colonnes numérotées de gauche à droite (*doc*. 22, page suivante).

■ L'hydrogène ($1s^1$) et l'hélium ($1s^2$) occupent la première ligne.

■ **Une nouvelle période est utilisée chaque fois que la configuration électronique de l'atome correspondant à l'élément considéré fait intervenir une nouvelle valeur du nombre quantique principal *n*.**

Pour $n > 1$, la n-ième période débute avec le remplissage de la sous-couche *ns* et s'achève avec le remplissage de la sous-couche *np* correspondante. Lorsque cette configuration est atteinte, la période est complète, le dernier élément ainsi décrit est un gaz noble. Ce gaz noble permet d'écrire de façon simplifiée les configurations électroniques des atomes de la période suivante (*cf.* § 3.6.).

Le nombre total des éléments de la n-ième période dépend des différentes sous-couches disponibles (à raison de deux éléments pour la sous-couche *ns*, de six pour la sous-couche *np*, de dix pour la sous-couche $(n-1)d$ et de quatorze pour la sous-couche $(n-2)\ f$) lorsqu'elles existent (*doc*. 23).

rang de la période	1er	2e	3e	4e	5e	6e	7e
sous-couches disponibles	1*s*	2*s*, 2*p*	3*s*, 3*p*	4*s*, 3*d* 4*p*	5*s*, 4*d* 5*p*	6*s*, 4*f* 5*d*, 6*p*	7*s*, 5*f* 6*d*, 7*p*
nombre d'éléments	2	8	8	18	18	32	32

Doc. 23 Nombre maximal d'éléments chimiques contenus par période.

■ Les colonnes sont occupées de telle manière que chacune d'entre elles renferme tous les éléments dont les atomes ont la même configuration électronique de valence. Comme ce sont les électrons de valence qui sont responsables des propriétés chimiques des éléments, une colonne regroupe tous les membres d'une même famille chimique.

Les atomes des éléments chimiques d'une même colonne ont la même configuration électronique de valence ; ces éléments constituent une famille chimique et ont des propriétés chimiques voisines.

■ On distingue également des *blocs* (*doc*. 22, page suivante).

Chaque bloc correspond au remplissage d'un type de sous-couche :

- **le bloc *s*** correspond au remplissage des sous-couches ***s*** (colonnes 1 et 2) (*) ;
- **le bloc *p*** à celui des sous-couches ***p*** (colonnes 13 à 18) ;
- **le bloc *d*** à celui des sous-couches ***d*** (colonnes 3 à 12) ;
- **le bloc *f*** à celui des sous-couches ***f*** (les deux lignes sous le tableau).

Tout élément chimique, hormis ceux du bloc *f*, est donc repérable dans le tableau périodique par la donnée de la période et de la colonne auxquelles il appartient (*doc*. 24).

Pour s'entraîner : **ex. 12, 13 et 14**

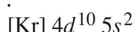
(*) L'hélium He ($1s^2$) appartient, malgré sa place, au bloc *s*.

• L'atome d'aluminium ($Z = 13$) a pour configuration électronique :

[Ne] $3s^2\ 3p^1$

L'aluminium appartient à la troisième période et à la première colonne du bloc *p* donc à la treizième colonne de la classification.

• Le cadmium appartient à la cinquième période et à la douzième colonne, donc à la dixième colonne du bloc *d*. Le gaz noble de la quatrième période est le krypton. D'où la configuration électronique du cadmium :



[Kr] $4d^{10}\ 5s^2$

Son numéro atomique est donc égal à 48 (36 + 10 + 2).

Doc. 24 Utilisation de la classification.

bloc *s* — bloc *d* — bloc *p*

Nom de l'élément
Z (n° atomique), *X*(symbole)
Structure électronique

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	Hydrogène 1 H $1s^1$																	Hélium 2 He $1s^2$
2	Lithium 3 Li $[He]2s^1$	Béryllium 4 Be $[He]2s^2$											Bore 5 B $[He]2s^22p^1$	Carbone 6 C $[He]2s^22p^2$	Azote 7 N $[He]2s^22p^3$	Oxygène 8 O $[He]2s^22p^4$	Fluor 9 F $[He]2s^22p^5$	Néon 10 Ne $[He]2s^22p^6$
3	Sodium 11 Na $[Ne]3s^1$	Magnésium 12 Mg $[Ne]3s^2$											Aluminium 13 Al $[Ne]3s^23p^1$	Silcium 14 Si $[Ne]3s^23p^2$	Phosphore 15 P $[Ne]3s^23p^3$	Soufre 16 S $[Ne]3s^23p^4$	Chlore 17 Cl $[Ne]3s^23p^5$	Argon 18 Ar $[Ne]3s^23p^6$
4	Potassium 19 K $[Ar]4s^1$	Calcium 20 Ca $[Ar]4s^2$	Scandium 21 Sc $[Ar]3d^14s^2$	Titane 22 Ti $[Ar]3d^24s^2$	Vanadium 23 V $[Ar]3d^34s^2$	Chrome 24 Cr* $[Ar]3d^54s^1$	Manganèse 25 Mn $[Ar]3d^54s^2$	Fer 26 Fe $[Ar]3d^64s^2$	Cobalt 27 Co $[Ar]3d^74s^2$	Nickel 28 Ni $[Ar]3d^84s^2$	Cuivre 29 Cu* $[Ar]3d^{10}4s^1$	Zinc 30 Zn $[Ar]3d^{10}4s^2$	Gallium 31 Ga $[Ar]3d^{10}4s^24p^1$	Germanium 32 Ge $[Ar]3d^{10}4s^24p^2$	Arsenic 33 As $[Ar]3d^{10}4s^24p^3$	Sélénium 34 Se $[Ar]3d^{10}4s^24p^4$	Brome 35 Br $[Ar]3d^{10}4s^24p^5$	Krypton 36 Kr $[Ar]3d^{10}4s^24p^6$
5	Rubidium 37 Rb $[Kr]5s^1$	Strontium 38 Sr $[Kr]5s^2$	Yttrium 39 Y $[Kr]4d^15s^2$	Zirconium 40 Zr $[Kr]4d^25s^2$	Niobium 41 Nb* $[Kr]4d^45s^1$	Molybdène 42 Mo* $[Kr]4d^55s^1$	Technétium 43 Tc $[Kr]4d^55s^2$	Ruthénium 44 Ru* $[Kr]4d^75s^1$	Rhodium 45 Rh* $[Kr]4d^85s^1$	Palladium 46 Pd* $[Kr]4d^{10}5s^0$	Argent 47 Ag* $[Kr]4d^{10}5s^1$	Cadmium 48 Cd $[Kr]4d^{10}5s^2$	Indium 49 In $[Kr]4d^{10}5s^25p^1$	Étain 50 Sn $[Kr]4d^{10}5s^25p^2$	Antimoine 51 Sb $[Kr]4d^{10}5s^25p^3$	Tellure 52 Te $[Kr]4d^{10}5s^25p^4$	Iode 53 I $[Kr]4d^{10}5s^25p^5$	Xénon 54 Xe $[Kr]4d^{10}5s^25p^6$
6	Césium 55 Cs $[Xe]6s^1$	Baryum 56 Ba $[Xe]6s^2$	Lanthane 57 La* $[Xe]5sd^16s^2$	Hafnium 72 Hf $[Xe]4f^{14}5d^26s^2$	Tantale 73 Ta $[Xe]4f^{14}5d^36s^2$	Tungstène 74 W $[Xe]4f^{14}5d^46s^2$	Rhénium 75 Re $[Xe]4f^{14}5d^56s^2$	Osmium 76 Os $[Xe]4f^{14}5d^66s^2$	Iridium 77 Ir $[Xe]4f^{14}5d^76s^2$	Platine 78 Pt* $[Xe]4f^{14}5d^96s^1$	Or 79 Au* $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^1$	Mercure 80 Hg $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$	Thallium 81 Tl $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$	Plomb 82 Pb $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$	Bismuth 83 Bi $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$	Polonium 84 Po $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^4$	Astate 85 At $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^5$	Radon 86 Rn $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$
7	Francium 87 Fr $[Rn]7s^1$	Radium 88 Ra $[Rn]7s^2$	Actinium 89 Ac* $[Rn]6d^17s^2$	Rutherfordium 104 Rf $[Rn]5f^{14}6d^27s^2$	Dubnium 105 Db $[Rn]5f^{14}6d^37s^2$	Seaborgium 106 Sg $[Rn]5f^{14}6d^47s^2$	Bohrium 107 Bh $[Rn]5f^{14}6d^57s^2$	Hassium 108 Hs $[Rn]5f^{14}6d^67s^2$	Meitnerium 109 Mt $[Rn]5f^{14}6d^77s^2$	Darmstadtium 110 Ds $[Rn]5f^{14}6d^87s^2$	Roentgenium 111 Rg $[Rn]5f^{14}6d^{10}7s^1$	112 Uub $[Rn]5f^{14}6d^{10}7s^2$	113 Uut $[Rn]5f^{14}6d^{10}7s^27p^1$	114 Uuq $[Rn]5f^{14}6d^{10}7s^27p^2$	115 Uup $[Rn]5f^{14}6d^{10}7s^27p^3$	116 Uuh $[Rn]5f^{14}6d^{10}7s^27p^4$		118 Uuo $[Rn]5f^{14}6d^{10}7s^27p^6$

bloc *f*

Lanthanides	Cérium 58 Ce* $[Xe]4f^15d^16s^1$	Praséodyme 59 Pr $[Xe]4f^35d^06s^2$	Néodyme 60 Nd $[Xe]4f^45d^06s^2$	Prométhium 61 Pm $[Xe]4f^55d^06s^2$	Samarium 62 Sm $[Xe]4f^65d^06s^2$	Europium 63 Eu $[Xe]4f^75d^06s^2$	Gadolinium 64 Gd* $[Xe]4f^75d^16s^2$	Terbium 65 Tb $[Xe]4f^95d^06s^2$	Dysprosium 66 Dy $[Xe]4f^{10}5d^06s^2$	Holmium 67 Ho $[Xe]4f^{11}5d^06s^2$	Erbium 68 Er $[Xe]4f^{12}5d^06s^2$	Thulium 69 Tm $[Xe]4f^{13}5d^06s^2$	Ytterbium 70 Yb $[Xe]4f^{14}5d^06s^2$	Lutétium 71 Lu $[Xe]4f^{14}5d^16s^2$
Actinides	Thorium 90 Th* $[Rn]6d^27s^2$	Protactinium 91 Pa* $[Rn]5f^26d^17s^2$	Uranium 92 U* $[Rn]5f^36d^17s^2$	Neptunium 93 Np* $[Rn]5f^46d^17s^2$	Plutonium 94 Pu $[Rn]5f^66d^07s^2$	Américium 95 Am $[Rn]5f^76d^07s^2$	Curium 96 Cm* $[Rn]5f^76d^17s^2$	Berkélium 97 Bk $[Rn]5f^96d^07s^2$	Californium 98 Cf $[Rn]5f^{10}6d^07s^2$	Einsteinium 99 Es $[Rn]5f^{11}6d^07s^2$	Fermium 100 Fm $[Rn]5f^{12}6d^07s^2$	Mendélévium 101 Md $[Rn]5f^{13}6d^07s^2$	Nobélium 102 No $[Rn]5f^{14}6d^07s^2$	Lawrencium 103 Lr $[Rn]5f^{14}6d^17s^2$

Doc. 22 Les différents blocs sont repérés par des colorations de fond différentes.
Tout élément est repéré par son numéro atomique et son symbole chimique écrit en gras pour un élément stable et en relief pour un élément radioactif.
Pour chaque élément, la configuration électronique de l'atome à l'état fondamental est précisée.
Les éléments dont le symbole est suivi d'une étoile X* correspondent aux configurations qui ne respectent pas la règle de Klechkowski.

4.3.2. Analyse par période

Première période : H, He

Le nombre quantique principal $n = 1$ n'autorise que la sous-couche $1s$, de nombre quantique secondaire $\ell = 0$. La première période ne comprend donc que deux éléments : l'hydrogène $_1$H, de configuration électronique $1s^1$, et l'hélium $_2$He, de configuration électronique $1s^2$.

L'hydrogène se place dans la case de gauche, bien que ses propriétés diffèrent largement de celles des autres membres de la colonne **1** (*cf.* § 4.3.3.). Au vu de ses propriétés, l'hélium se place dans la dernière case de cette période (colonne **18**) et non dans la seconde comme l'inciterait un classement continu par valeurs croissantes de Z.

Deuxième période : Li, Be, B, C, N, O, F, Ne

Cette deuxième période comprend, par suite du remplissage successif des sous-niveaux $2s$ ($2s^1$ pour $_3$Li et $2s^2$ pour $_4$Be) et $2p$ (de $2s^2\ 2p^1$ pour $_5$B à $2s^2\ 2p^6$ pour $_{10}$Ne), huit éléments, tous de configuration de cœur $1s^2$, schématisée [He] (*doc*. 22).

Troisième période : Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar

La situation est rigoureusement analogue pour la troisième période, avec une configuration de cœur [Ne], et une occupation progressive des orbitales $3s$ ($3s^1$ pour $_{11}$Na et $3s^2$ pour $_{12}$Mg), puis $3p$ (de $3s^2\ 3p^1$pour $_{13}$Al à $3s^2\ 3p^6$ pour $_{18}$Ar).

Quatrième période

Le remplissage de la quatrième période, dont tous les éléments présentent la configuration de cœur [Ar], confirme l'inversion caractéristique des sous-niveaux $4s$ et $3d$ prévue par le principe de construction. L'occupation des sous-couches interviennent dans l'ordre suivant : $4s$ d'abord (avec $4s^1$ pour $_{19}$K et $4s^2$ pour $_{20}$Ca), ensuite $3d$ de $_{21}$Sc ($3d^1\ 4s^2$) à $_{30}$Zn ($3d^{10}\ 4s^2$) et enfin $4p$, de $_{31}$Ga ($3d^{10}\ 4s^2\ 4p^1$) à $_{36}$Kr ($3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6$).

La règle de Klechkowski souffre de *deux exceptions* lors de l'occupation du sous-niveau $3d$ (*doc*. 22) : le *chrome* et le *cuivre* présentent respectivement les configurations de valence $3d^5\ 4s^1$ et $3d^{10}\ 4s^1$ au lieu des configurations $3d^4\ 4s^2$ et $3d^9\ 4s^2$ attendues. Elles s'expliquent par le fait que les sous-couches saturées ou à demi remplies procurent une stabilisation particulière aux configurations correspondantes.

Le terme générique d'**élément de transition** désigne théoriquement tout élément caractérisé par un sous-niveau d ou f partiellement rempli, **que ce soit à l'état atomique ou dans un état d'oxydation usuel**. Sa configuration électronique est donc du type :
$\dots (n-1)d^y \quad (0 < y < 10)$
ou $\dots (n-2)f^z \quad (0 < z < 14)$
Dans la pratique, cette terminologie est très largement réservée aux seuls éléments concernés par la sous-couche $(n-1)d$.
Le scandium Sc, [Ar] $3d^1\ 4s^2$ est un élément de transition.
Le zinc [Ar] $3d^{10}\ 4s^2$, existant aussi sous-forme Zn^{2+} de configuration [Ar] $3d^{10}$, n'est pas un élément de transition.

Cinquième période

L'évolution au cours de la cinquième période est analogue à celle de la quatrième : le remplissage commence par l'orbitale $5s$ (avec $5s^1$ pour $_{37}$Rb et $5s^2$ pour $_{38}$Sr) et se termine par les orbitales $5p$ (de $_{49}$In : $4d^{10}\ 5s^2\ 5p^1$ à $_{54}$Xe : $4d^{10}\ 5s^2\ 5p^6$), avec, entre temps, l'occupation des niveaux $4d$, de $_{39}$Y ($4d^1\ 5s^2$) à $_{48}$Cd ($4d^{10}\ 5s^2$).

Les exceptions à la règle de Klechkowski sont ici plus fréquentes qu'au cours de la période précédente, puisqu'au nombre de six (*doc*. 22), car les énergies des orbitales $5s$ et $4d$ sont très proches. Il est difficile de les expliquer toutes en généralisant les arguments simples avancés au *paragraphe* 4.3.2. Cependant, celles de $_{42}$Mo et de $_{47}$Ag sont respectivement équivalentes à celles de $_{24}$Cr et $_{29}$Cu.

■ **Sixième période**

Le remplissage de la sixième période présente une difficulté supplémentaire due à la présence des sept orbitales $4f$: le remplissage de l'orbitale $6s$ ($_{55}$Cs et $_{56}$Ba) est en effet suivi de celui des orbitales $4f$ et $5d$, puis par celui des orbitales $6p$ (de $_{81}$Tl à $_{86}$Rn).

Les exceptions à la règle de Klechkowski sont de plus en plus nombreuses. Les vingt-trois éléments suivant le lanthane correspondent au remplissage de sept orbitales $4f$ pour les *lanthanides* (de Ce à Lu), puis des cinq orbitales $5d$ (de Hf à Hg).

■ **Septième période**

Enfin, la septième et dernière période est incomplète puisque, sur les trente-deux éléments qu'elle est susceptible de contenir, seuls vingt-six ont jusqu'ici été expérimentalement observés. Dans cette période où les orbitales $7s$, $5f$ *(série des actinides)* et $6d$ peuvent être occupées, les exceptions à la règle de Klechkowski sont très fréquentes en début de période en raison de la proximité des niveaux énergétiques $5f$ et $6d$.

La caractéristique essentielle de cette période est que **tous les éléments de numéro atomique $Z > 92$**, appelés parfois *éléments transuraniens* puisque situés après l'uranium dans le Tableau périodique, **sont radioactifs**.

4.3.3. Analyse par colonnes ou familles

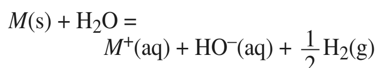
■ **La dix-huitième et dernière colonne** correspond aux éléments dont les atomes ont une configuration électronique à l'état fondamental de la forme $ns^2\ np^6$ (hormis l'hélium $1s^2$). Ce sont les **gaz nobles** : l'hélium He, le néon Ne, l'argon Ar, le krypton Kr, le xénon Xe et le radon Rn.
La saturation des sous-couches *ns* et *np* confère aux atomes de gaz nobles une stabilité particulière. Ces atomes présentent une grande inertie chimique : quel que soit leur état physique, les corps simples correspondants sont monoatomiques et ne réagissent pratiquement pas avec les autres espèces chimiques, même si on peut synthétiser quelques édifices polyatomiques contenant du xénon ou du krypton. Dans les conditions usuelles de température et de pression, ce sont des gaz.

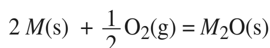
(*) Un métal est un bon conducteur électrique et thermique. Sa conductivité électrique est une fonction décroissante de la température.

Un non-métal est généralement un mauvais conducteur électrique et sa conductivité augmente avec la température.

■ **La première colonne** (on exclut l'hydrogène qui correspond à un cas très particulier) regroupe les **alcalins** (lithium Li, sodium Na, potassium K, rubidium Rb, césium Cs et francium Fr). La configuration électronique de valence des atomes correspondants s'écrit ns^1. Les corps simples correspondants sont des métaux(*), dits métaux alcalins. L'unique électron de ces atomes peut facilement être arraché pour former un cation isoélectronique du gaz noble qui le précède. Ces cations ont en effet une stabilité particulière. Les métaux alcalins sont donc de bons réducteurs (*doc.* 25). Ainsi, ils réagissent violemment avec l'eau à froid pour donner des hydroxydes MOH et un dégagement de dihydrogène (*doc.* 26).

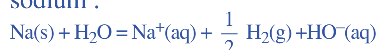

$M = M^+ + e^-$


$M(s) + H_2O = M^+(aq) + HO^-(aq) + \frac{1}{2} H_2(g)$

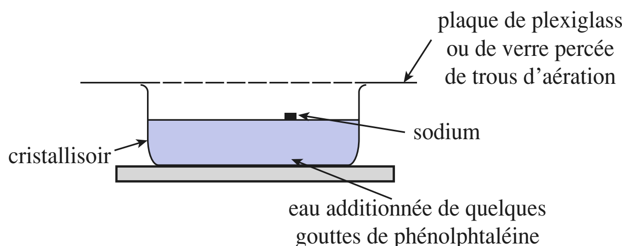

$2\,M(s) + \frac{1}{2} O_2(g) = M_2O(s)$

Doc. 25 Réactivité des métaux alcalins.

Doc. 26 Réduction de l'eau par le sodium :


$Na(s) + H_2O = Na^+(aq) + \frac{1}{2} H_2(g) + HO^-(aq)$

Du fait de l'exothermicité de la réaction, le dihydrogène formé s'enflamme spontanément. Les ions hydroxyde formés sont responsables de la coloration rose de la phénolphtaléine, initialement incolore.



■ **L'avant-dernière colonne,** qui est donc la **dix-septième**, regroupe les **halogènes** (fluor F, chlore Cl, brome Br et iode I). La configuration des atomes correspondants dans leur état fondamental s'écrit : $ns^2\ np^5$.

Les corps simples correspondants sont constitués de molécules diatomiques : dans les conditions ordinaires de température et de pression, le difluor F_2 et le dichlore Cl_2 sont gazeux, le dibrome Br_2 est liquide et le diiode I_2 est solide. Les halogènes captent facilement un électron pour donner un anion isoélectronique du gaz noble qui les suit : ces anions ont une stabilité particulière.

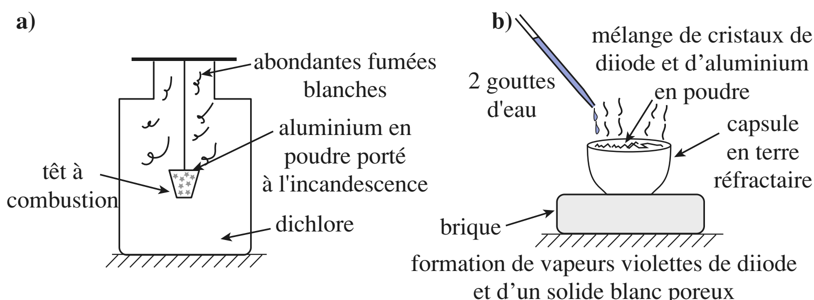
Les dihalogènes sont de bons oxydants. Ainsi, les dihalogènes Cl_2 et I_2 oxydent l'aluminium pour donner respectivement du chlorure d'aluminium $AlCl_3$ et de l'iodure d'aluminium AlI_3 (*doc.* 27).

Doc. 27


a) $3\ Cl_2(g) + 2\ Al(s) = 2\ AlCl_3(s)$

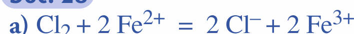

b) $3\ I_2(s) + 2\ Al(s) = 2\ AlI_3(s)$

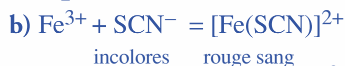
Ces expériences sont réalisées sous la hotte à cause de la toxicité de ces deux dihalogènes et des produits formés.

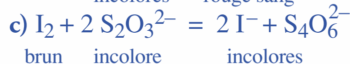


Dissous dans l'eau, le dichlore et le diiode ont également un caractère oxydant (*doc.* 28).

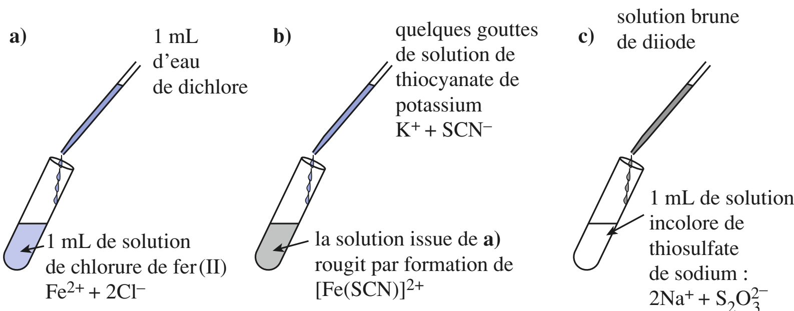
Doc. 28

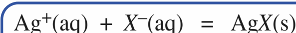

a) $Cl_2 + 2\ Fe^{2+} = 2\ Cl^- + 2\ Fe^{3+}$

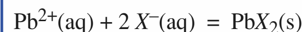

b) $Fe^{3+} + SCN^- = [Fe(SCN)]^{2+}$
incolores — rouge sang


c) $I_2 + 2\ S_2O_3^{2-} = 2\ I^- + S_4O_6^{2-}$
brun — incolore — incolores

Caractère oxydant du dichlore : **a)**, puis **b)**.
Caractère oxydant du diiode : **c)**.




$Ag^+(aq) + X^-(aq) = AgX(s)$


$Pb^{2+}(aq) + 2\ X^-(aq) = PbX_2(s)$

Doc. 29 Équations des réactions de précipitations.

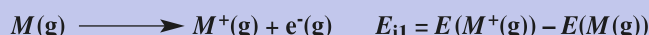
En solution aqueuse, les anions halogénures donnent des solides peu solubles par réaction avec les ions argent (I) ou plomb (II) (*doc.* 29).

5 Évolution de quelques propriétés atomiques

5.1 • Énergie d'ionisation

5.1.1. Énergie de première ionisation

L'énergie de première ionisation(*) est l'énergie minimale qu'il faut fournir à l'atome gazeux dans son état fondamental pour lui arracher un électron. Elle correspond à l'énergie E_{i1} mise en jeu lors du processus :


$$M(g) \longrightarrow M^+(g) + e^-(g) \qquad E_{i1} = E(M^+(g)) - E(M(g))$$

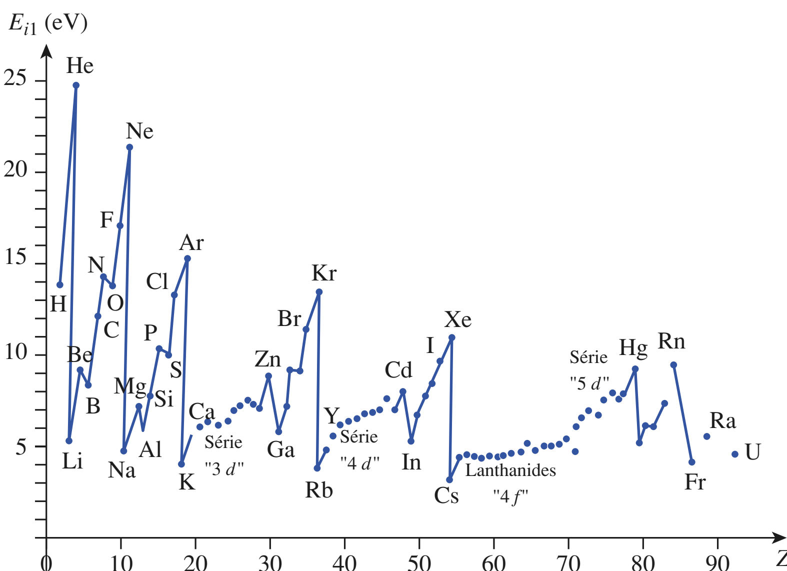
(*) Une définition thermodynamique plus précise sera donnée chapitre 15 § 8.1.1.

Un atome M gazeux est libre de toute interaction.

E_{i1} peut s'exprimer en eV : elle désigne alors l'énergie nécessaire pour ioniser un atome M ; elle est même parfois indiquée en $eV.atome^{-1}$.
Elle peut aussi s'exprimer en $kJ.mol^{-1}$ et désigne alors l'énergie nécessaire pour ioniser une mole d'atomes M.
1,00 eV correspond à 96,5 $kJ.mol^{-1}$

Elle peut se déterminer expérimentalement et correspond à l'énergie à fournir à l'atome gazeux pour enlever un électron de la dernière sous-couche occupée dans le cortège électronique de l'atome et envoyer cet électron à l'infini et sans énergie cinétique. Sa valeur dépend donc de l'énergie de la sous-couche mise en jeu.

Le *document* 30 ci-dessous présente l'évolution de l'énergie de première ionisation des atomes des différents éléments chimiques en fonction de leur numéro atomique.



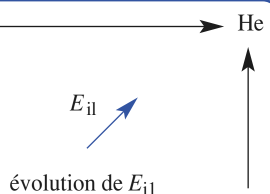
Doc. 30 Énergie de première ionisation des atomes en fonction de leur numéro atomique.

Par définition : $E_{i1} = E(M^+) - E(M)$.
Comme $E_{i1} > 0$, $E(M^+) > E(M)$,
Le cation isolé est toujours moins stable que l'atome isolé.

On constate que :

• L'énergie de première ionisation est toujours positive. Elle est d'autant plus grande que l'électron arraché est plus fortement lié au noyau.

• L'énergie de première ionisation évolue de façon périodique : elle augmente de la gauche vers la droite au cours d'une même période et du bas vers le haut dans une colonne.

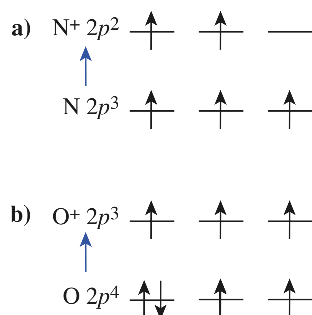


■ Les énergies d'ionisation des atomes des gaz nobles sont les plus élevées, ce qui est en accord avec leur grande stabilité et traduit le fait que leurs électrons de valence sont très fortement liés à leur noyau. Viennent ensuite les énergies de première ionisation des atomes d'halogènes.

Les atomes qui présentent la plus faible énergie de première ionisation sont les alcalins, cela traduit le fait que leur unique électron de valence est assez faiblement lié à leur noyau et que son arrachement conduit à un ion de structure électronique stable puisqu'analogue à celle d'un gaz noble. Ce résultat peut être relié à leur grande réactivité.

■ La diminution de l'énergie de première ionisation lorsqu'on descend dans une colonne de la classification montre que l'électron arraché, qui occupe toujours le même type de sous-couche au sein d'une colonne, est de moins en moins lié au noyau. L'énergie de la sous-couche de valence mise en jeu est donc de moins en moins basse au fur et à mesure que son nombre quantique principal augmente.

■ Le sens d'évolution au sein d'une période comporte des irrégularités. L'irrégularité, qui existe toujours entre les éléments des colonnes 2 et ceux des colonnes 13



Doc. 31 La stabilisation particulière due à la sous-couche $2p$ à demi remplie est perdue lors de l'ionisation de l'atome d'azote ($1s^2 2p^2 p^3$) **(a)** et gagnée lors de celle de l'oxygène ($1s^2 2s^2 p^4$) **(b)** : il faut fournir moins d'énergie pour ioniser ce dernier.

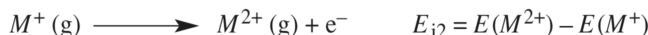
(passage du bloc *s* au bloc *p*) correspond au fait que l'ionisation résulte du départ d'un électron d'une sous-couche *ns* pour les premiers et d'une sous-couche *np*, énergétiquement moins stable, pour les seconds.

Une autre anomalie se rencontre entre les éléments de la colonne 15 et ceux de la colonne 16. Elle peut s'interpréter par la stabilisation particulière des sous-couches à demi remplies (*doc.* 31). Il faut donc fournir moins d'énergie pour arracher un électron externe à l'atome d'oxygène qu'à l'atome d'azote.

5.1.2. Autres ionisations

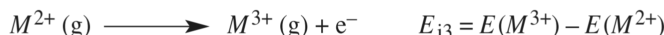
À part l'hydrogène, tous les atomes possèdent un nombre d'électrons supérieur à un ; il est donc possible de leur arracher plus d'un électron ; on définit alors des énergies d'ionisations successives.

On définit l'énergie de seconde ionisation E_{i2} pour le processus :



$$M^+ (g) \longrightarrow M^{2+} (g) + e^- \qquad E_{i2} = E(M^{2+}) - E(M^+)$$

L'énergie de troisième ionisation E_{i3} pour :

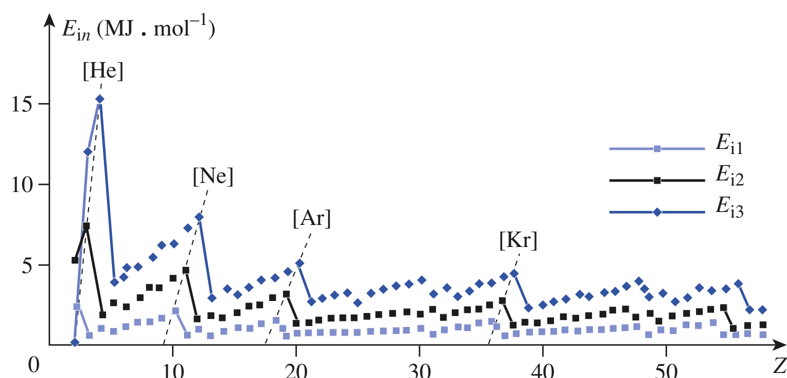


$$M^{2+} (g) \longrightarrow M^{3+} (g) + e^- \qquad E_{i3} = E(M^{3+}) - E(M^{2+})$$

....

Le *document* 32 présente l'évolution des énergies de première, seconde et troisième ionisation des éléments des quatre premières périodes de la classification périodique.

Doc. 32 Énergies des première, deuxième et troisième ionisations des éléments des quatre premières périodes de la classification périodique.
Les maxima repérés sur les divers tracés correspondent à l'ionisation d'une particule ayant la configuration d'un gaz noble : gaz noble lui-même pour la première ionisation, cation alcalin M^+ pour la seconde et cation alcalino-terreux M^{2+} pour la troisième.



Ces énergies d'ionisation ont également des variations périodiques. Pour un atome donné, les énergies d'ionisation successives sont toujours positives et augmentent au fur et à mesure que le nombre d'électrons arrachés s'accroît (*doc.* 33).

***Pour s'entraîner :* ex. 15, 16 et 17**

Pour l'atome de carbone de configuration $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$, les énergies d'ionisation successives (en MJ.mol^{-1}) sont :
$E_{i1} = 1,09 \quad E_{i2} = 2,35$
$E_{i3} = 4,62 \quad E_{i4} = 6,23$
$E_{i5} = 37,8 \quad E_{i6} = 47,3$

Doc. 33 Les électrons successivement arrachés sont de plus en plus liés au noyau. Les énergies de cinquième et sixième ionisation, qui correspondent à l'arrachement des électrons de cœur, sont beaucoup plus élevées que les précédentes.

5.2 • Énergie d'attachement et affinité électroniques

5.2.1. Premier attachement électronique

L'énergie de premier attachement électronique d'un atome M est l'énergie E_{att} mise en jeu pour apporter à cet atome gazeux un électron supplémentaire selon le processus :



$$M(g) + e^- \longrightarrow M^-(g) \qquad E_{att\,1} = E(M^-(g)) - E(M(g))$$

À l'inverse de l'énergie de première ionisation, c'est une grandeur très difficile à mesurer. En général, c'est une grandeur négative, ce qui signifie que la réaction est exothermique (*cf.* chapitre 15 § 5.1.2).

Par définition :

$$E_{att\ 1} = E(M^-) - E(M)$$

• Si $E_{att\ 1} < 0$, soit $E(M^-) < E(M)$, l'anion isolé est plus stable que l'atome isolé.

• Si $E_{att\ 1} > 0$, soit $E(M^-) > E(M)$, l'anion isolé est moins stable que l'atome isolé.

Une définition thermodynamique plus précise sera donnée au chapitre 15 § 8.1.2.

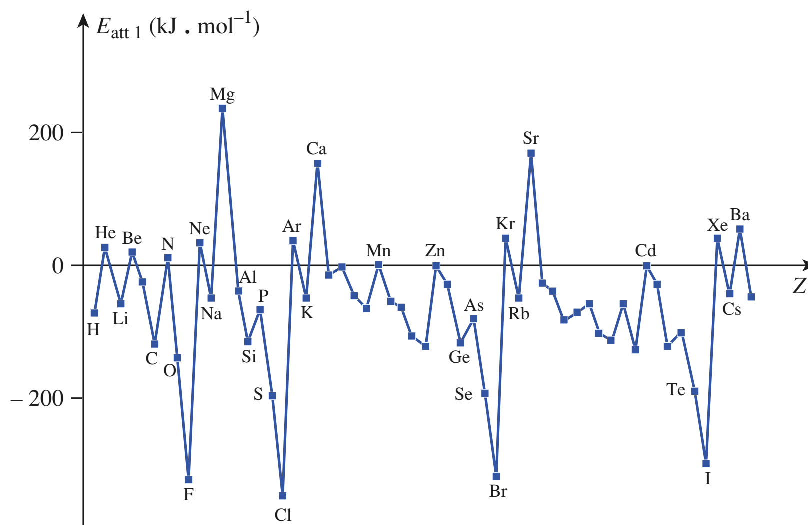
On définit également l'affinité électronique A.E. qui correspond à l'énergie mise en jeu dans le processus inverse de celui d'attachement d'un électron :



$$M^-(g) \longrightarrow M(g) + e^- \qquad \text{A.E.}$$

L'affinité électronique est égale à l'énergie nécessaire pour arracher un électron à l'anion M^- gazeux.

$$\textbf{A.E.} = -E_{att\ 1}$$



Doc. 34 Énergies de premier attachement électronique E_{att1} (kJ . mol^{-1}) des atomes en fonction de leur numéro atomique.

L'évolution de la première énergie d'attachement électronique dans la classification périodique est plus difficile à interpréter que celle de l'énergie de première ionisation.

He : $1s^2$
Ne : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$
Ar : [Ne] $3s^2\ 3p^6$
Kr : [Ar] $3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6$
Xe : [Kr] $4d^{10}\ 5s^2\ 5p^6$
Be, Mg, Ca, Sr, Ba : [gaz noble] ns^2
Zn : [Ar] $3d^{10}\ 4s^2$
Cd : [Kr] $4d^{10}\ 5s^2$

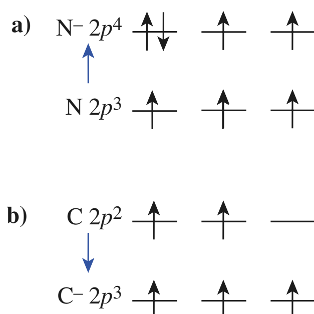
Doc. 35 Configurations électroniques des atomes dont l'énergie de premier attachement électronique est positive.

■ On peut constater sur le *document* 34 que les éléments hélium, béryllium, néon, magnésium, argon, calcium, zinc, krypton ont des énergies de premier attachement électronique positives ou nulles. Toutes les sous-couches des atomes de ces éléments sont saturées (*doc.* 35). L'électron supplémentaire doit alors se placer sur un niveau d'énergie supérieure, de sorte que l'anion formé sera moins stable que l'atome correspondant.

■ L'énergie de premier attachement électronique des éléments du bloc *p* devient de plus en plus négative lorsqu'on passe de la treizième à la dix-septième colonne : cette diminution est due à la diminution de l'énergie des niveaux *np* correspondants.

■ Les éléments dont les énergies de premier attachement électronique sont les plus négatives sont les halogènes. En effet, en captant un électron, ils acquièrent la structure électronique particulièrement stable du gaz noble qui les suit.

Une irrégularité dans le sens global d'évolution peut être observée entre les colonnes 14 et 15. Elle est due à la stabilisation particulière des sous-couches à demi remplies (*doc.* 36).



Doc. 36 Lors de la fixation d'un électron, la stabilisation particulière due à la sous couche 2p à demi remplie est perdue par l'atome d'azote ($1s^22s^22p^3$) **(a)** et gagnée par celui de carbone ($1s^22s^22p^2$) **(b)** : cette fixation libère de l'énergie pour le carbone.

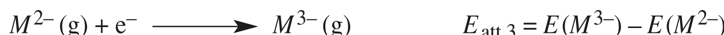
Pour s'entraîner : **ex. 18**

5.2.2. Attachements électroniques successifs

D'autres électrons peuvent, éventuellement, être ensuite captés par l'anion M^- obtenu lors du premier attachement électronique :



$$M^-(g) + e^- \longrightarrow M^{2-}(g) \qquad E_{att\ 2} = E(M^{2-}) - E(M^-)$$



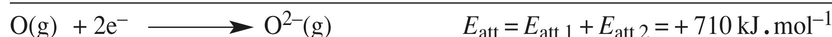
$$M^{2-}(g) + e^- \longrightarrow M^{3-}(g) \qquad E_{att\ 3} = E(M^{3-}) - E(M^{2-})$$

Les énergies d'attachement électronique $E_{att\ i}$ pour $i > 1$ sont toujours des grandeurs positives par suite de la répulsion coulombienne entre l'anion et l'électron que l'on veut lui attacher.

Ainsi pour l'oxygène :


$O(g) + e^- \longrightarrow O^-(g)$ $\quad E_{att\ 1} = -141\ kJ.mol^{-1}$


$O^-(g) + e^- \longrightarrow O^{2-}(g)$ $\quad E_{att\ 2} = +851\ kJ.mol^{-1}$


$O(g) + 2e^- \longrightarrow O^{2-}(g)$ $\quad E_{att} = E_{att\ 1} + E_{att\ 2} = +710\ kJ.mol^{-1}$

5.3 • Électronégativité

L'électronégativité est une grandeur relative qui traduit l'aptitude d'un atome *B* à attirer vers lui le doublet électronique qui l'associe à un autre atome *A*.

Plusieurs méthodes ont été proposées pour déterminer cette grandeur. Aussi dispose-t-on de plusieurs échelles d'électronégativité. Les valeurs numériques des constantes qu'elles font intervenir peuvent être ajustées pour que chaque élément ait une électronégativité du même ordre de grandeur dans les différentes échelles (*doc*. 37).

χ_M = échelle de Mulliken

χ_P = échelle de Pauling

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 **H** χ_M : 2,21 χ_P : 2,20																	2 **He** 3,0 –
2	3 **Li** 0,84 0,98	4 **Be** 1,40 1,57											5 **B** 1,93 2,04	6 **C** 2,48 2,55	7 **N** 2,33 3,04	8 **O** 3,17 3,44	9 **F** 3,90 3,98	10 **Ne** – –
3	11 **Na** 0,74 0,93	12 **Mg** 1,17 1,31											13 **Al** 1,64 1,61	14 **Si** 2,25 1,93	15 **P** 1,84 2,19	16 **S** 2,28 2,58	17 **Cl** 2,95 3,16	18 **Ar** – –
4	19 **K** 0,77 0,82	20 **Ca** 0,99 1,00	21 **Sc** – 1,36	22 **Ti** – 1,54	23 **V** – 1,63	24 **Cr** – 1,66	25 **Mn** – 1,55	26 **Fe** – 1,83	27 **Co** – 1,88	28 **Ni** – 1,91	29 **Cu** 1,36 1,90	30 **Zn** 1,49 1,65	31 **Ga** 1,82 1,81	32 **Ge** 2,50 2,01	33 **As** 1,59 2,18	34 **Se** 2,18 2,55	35 **Br** 2,62 2,96	36 **Kr** – –
5	37 **Rb** 0,50 0,82	38 **Sr** 0,85 0,95	39 **Y** – 1,22	40 **Zr** – 1,33	41 **Nb** – 1,64	42 **Mo** – 2,16	43 **Tc** – 1,92	44 **Ru** – 2,18	45 **Rh** – 2,28	46 **Pd** – 2,20	47 **Ag** – 1,93	48 **Cd** – 1,69	49 **In** 1,57 1,78	50 **Sn** 2,44 1,80	51 **Sb** 1,46 2,05	52 **Te** 2,08 2,09	53 **I** 2,52 2,66	54 **Xe** – –
6	55 **Cs** – 0,79	56 **Ba** – 0,89	57 **La** – 1,10	72 **Hf** – 1,29	73 **Ta** – 1,50	74 **W** – 2,26	75 **Re** – 1,94	76 **Os** – 2,18	77 **Ir** – 2,20	78 **Pt** – 2,28	79 **Au** – 2,54	80 **Hg** – 2,00	81 **Tl** – 1,62	82 **Pb** – 1,87	83 **Bi** – 2,02	84 **Po** – 2,0	85 **At** – 2,2	86 **Rn** – –
7	87 **Fr** – 0,7	88 **Ra** – 0,9	89 **Ac** – 1,1															

Doc. 37 Électronégativités des éléments. χ_M = échelle de Mulliken ; χ_P = échelle de Pauling.
Les valeurs de l'électronégativité de Mulliken ont été ajustées pour avoir des valeurs du même ordre de grandeur que celles de l'échelle de Pauling.

■ Échelle de Mulliken

L'électronégativité $\chi_M(X)$ d'un élément X a été définie par R. Mulliken comme la moyenne arithmétique de l'énergie de première ionisation E_{i1} et de l'affinité électronique A.E. :

$$\chi_M(X) = k_M\left(\frac{E_{i1}(X) + \text{A.E.}(X)}{2}\right)$$

L'électronégativité est une grandeur sans dimension, la constante k_M s'exprime donc en eV^{-1} si l'énergie de première ionisation E_{i1} et l'affinité électronique A.E. sont exprimées en eV. À l'origine, R. Mulliken a proposé $k_M = 1\ \text{eV}^{-1}$ (*).

(*) Pour un même élément, on peut rencontrer des valeurs différentes pour l'électronégativité de Mulliken.
Ainsi, pour l'oxygène :
– la définition originelle conduit à $\chi_M(\text{O}) = 7{,}53$;
– une valeur ajustée pour être du même ordre de grandeur que celle de Pauling conduit à $\chi_M(\text{O}) = 3{,}17$.
Cependant dans les deux échelles, les relations d'ordre entre les électronégativités sont conservées.

L'électronégativité de Mulliken d'un élément peut être reliée à l'aptitude des atomes correspondants à céder ou capter des électrons, et donc au caractère réducteur ou oxydant de ces atomes.

• **Un atome au caractère réducteur marqué** :

– cède facilement un électron, ce qui se traduit par une énergie de première ionisation faible ;

– n'accepte pas facilement un électron excédentaire, ce qui se traduit par une énergie de premier attachement électronique positive ou nulle, et donc une affinité électronique négative ou nulle.

L'électronégativité de Mulliken de cet atome est donc faible.

• **Un atome au caractère oxydant marqué :**

– ne cède pas facilement un électron, ce qui se traduit par une énergie de première ionisation élevée ;

– accepte facilement un électron excédentaire, ce qui se traduit par une énergie de premier attachement électronique négative, et donc une affinité électronique positive.

L'électronégativité de Mulliken de cet atome est donc élevée.

■ Échelle de Pauling

L. Pauling a exprimé l'électronégativité à partir des propriétés énergétiques des molécules diatomiques. Son modèle repose sur la connaissance de leurs énergies de dissociation, l'énergie de dissociation D_{AB} d'une molécule hétéronucléaire AB étant supérieure aux énergies de dissociation D_{AA} et D_{BB} des molécules homonucléaires A_2 et B_2.

L'échelle de Pauling est la plus couramment utilisée par les chimistes.

Dans l'échelle de Pauling, la différence d'électronégativité entre deux éléments A et B :

$$\Delta\chi_P = \chi_P(A) - \chi_P(B)$$

dépend des énergies de dissociation D_{ij} des molécules diatomiques correspondantes :

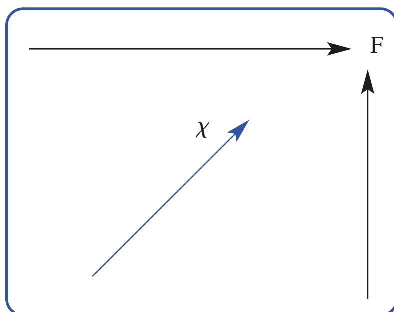
$$|\Delta\chi_P| = k_P \cdot \sqrt{D_{AB} - \sqrt{D_{AA} \cdot D_{BB}}}$$

lorsque les D_{ij} sont en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

■ Évolution de l'électronégativité dans la classification

Les variations de l'électronégativité dans la classification périodique sont très semblables quelle que soit l'échelle utilisée (*doc.* 38) :

L'électronégativité croît lorsqu'on se déplace de la gauche vers la droite et du bas vers le haut de la classification périodique.



Doc. 38 L'électronégativité des gaz nobles n'est pas définie dans l'échelle de Pauling puisqu'on ne connaît pas de molécules diatomiques de gaz nobles.

Le fluor est l'élément le plus électronégatif et le césium le moins électronégatif.

Bien qu'elle ne soit déterminée qu'empiriquement, l'électronégativité constitue une notion fondamentale en chimie, en particulier pour l'étude de la réactivité des composés. Son influence sur la liaison chimique sera étudiée ultérieurement.

CQFR

Les nombres quantiques

L'état d'un électron est donc défini par un quadruplet : (n, ℓ, m_ℓ, m_s)

- n est appelé nombre quantique principal : $n \in \mathbb{N}^*$
- ℓ est appelé nombre quantique secondaire ou azimutal : $\ell \in \mathbb{N}^*$ et $0 \leqslant \ell \leqslant n - 1$
- m_ℓ est appelé nombre quantique magnétique : $m_\ell \in \mathbb{Z}$ et $-\ell \leqslant m_\ell \leqslant +\ell$
- m_s est appelé nombre quantique magnétique de spin. Pour un électron : $m_s = +\frac{1}{2}$ ou $m_s = -\frac{1}{2}$.

Énergie d'un atome

Les électrons d'un atome se répartissent sur des niveaux d'énergie caractérisés par le doublet (n, ℓ). Chaque niveau d'énergie de doublet (n, ℓ) correspond à $2\ell + 1$ orbitales atomiques, chacune de ces orbitales atomiques étant caractérisée par le triplet (n, ℓ, m_ℓ).

doublet (n, ℓ)	$n, 0$	$n, 1$	$n, 2$	$n, 3$
niveau d'énergie	ns	np	nd	nf
nombre d'orbitales atomiques	1	3	5	7

Les niveaux d'énergie np (ou nd ou nf) correspondant à plusieurs orbitales atomiques, sont dits dégénérés.
L'énergie électronique d'un atome est la somme des énergies de ses différents électrons ; elle ne peut prendre que certaines valeurs bien déterminées : elle est quantifiée.
- L'état de plus basse énergie de l'atome est son état fondamental ; c'est l'état le plus stable. Les états d'énergie supérieure sont dits excités.
- La désexcitation d'un atome d'un niveau d'énergie E vers un niveau d'énergie E' s'accompagne de l'émission d'un photon de fréquence ν et de longueur d'onde dans le vide λ telle que :

$$\boldsymbol{h.\nu = \frac{h.c}{\lambda} = E - E'}$$

où h est la constante de Planck et c la célérité de la lumière dans le vide.

Configuration électronique

- Établir la configuration d'un atome ou d'un ion monoatomique dans un état donné consiste à indiquer la répartition, dans cet état, de ses électrons dans les différentes sous-couches $1s$, $2s$, $2p$, … Le nombre d'électrons dans chaque sous-couche étant noté en exposant.

- ***Principe de Pauli :*** dans un édifice monoatomique, deux électrons ne peuvent avoir leurs quatre nombres quantiques (n, ℓ, m_ℓ, m_s) identiques.
Une couche de nombre quantique principal n contient au maximum $2n^2$ électrons ; soit deux pour une couche ns, six pour une couche np, dix pour une couche nd et quatorze pour une couche nf.

- ***Règle de Klechkowski :*** dans un atome polyélectronique (ou dans un anion), l'ordre du remplissage des sous-couches (caractérisées par les nombres quantiques n et ℓ) est celui pour lequel la somme $(n + \ell)$ croît. Quand deux sous-couches différentes ont la même valeur pour la somme $(n + \ell)$, la sous-couche qui est occupée la première est celle dont le nombre quantique principal n est le plus petit.
Lorsque, dans un atome, la dernière sous-couche occupée est une sous-couche $(n-1)\,d$ ou $(n-2)\,f$, ce sont les électrons ns qui sont arrachés les premiers lors de l'obtention du cation correspondant.

- ***Règle de Hund :*** quand un niveau d'énergie est dégénéré et que le nombre d'électrons n'est pas suffisant pour saturer ce niveau, l'état de plus basse énergie est obtenu en utilisant le maximum d'orbitales atomiques, les spins des électrons non appariés étant parallèles,

- Les *électrons de valence* sont ceux dont le nombre quantique principal est le plus élevé ou ceux qui appartiennent à des sous-couches en cours de remplissage. Les électrons de l'atome qui ne sont pas de valence sont des *électrons de cœur*.
- Un atome ou un édifice polyatomique qui possède des électrons célibataires, c'est-à-dire non appariés, est *paramagnétique* ; dans le cas contraire, il est *diamagnétique*.

Classification périodique des éléments

- Le nombre de protons que contient un noyau est appelé numéro atomique et noté Z. Le nombre de nucléons (protons et neutrons) que contient un noyau est appelé nombre de masse et noté A. C'est le numéro atomique qui caractérise un élément chimique.
- Les éléments chimiques sont rangés de la gauche vers la droite dans le tableau périodique par numéro atomique croissant.

Chaque ligne du tableau, appelée période, commence avec le remplissage de la sous-couche ns et finit, pour $n > 1$, avec le remplissage de la sous-couche np. Le dernier élément correspondant est un gaz noble. Sa configuration électronique permet d'écrire la configuration de cœur des atomes des éléments de la période suivante.

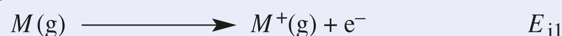
- Les atomes des éléments appartenant à une même colonne du tableau périodique ont la même configuration électronique de valence. Ils ont donc les mêmes propriétés chimiques et constituent une famille chimique. La première colonne, en excluant l'hydrogène, rassemble les éléments alcalins.

La dix-septième colonne rassemble les halogènes et la dix-huitième les gaz nobles.

- Le bloc s correspond au remplissage des sous-couches ns (colonnes 1 et 2), le bloc d celui des sous-couches $(n-1)\,d$ (colonnes 3 à 12), le bloc p celui des sous-couches np (colonnes 13 à 18) et le bloc f celui des sous-couches $(n-2)\,f$: le bloc f est constitué par les deux lignes situées sous le tableau.

Propriétés atomiques

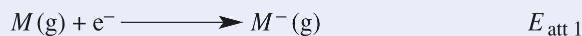
- ***L'énergie de première ionisation E_{i1}*** est l'énergie minimale nécessaire pour arracher un électron à un atome gazeux dans son état fondamental :



$$M(\mathrm{g}) \longrightarrow M^{+}(\mathrm{g}) + \mathrm{e}^{-} \qquad E_{\mathrm{i}1}$$

L'énergie de première ionisation augmente de la gauche vers la droite au sein d'une même période et du bas vers le haut dans une colonne ; elle est toujours positive.

- ***L'énergie de premier attachement électronique $E_{att\,1}$*** est l'énergie mise en jeu pour attacher un électron à un atome gazeux :



$$M(\mathrm{g}) + \mathrm{e}^{-} \longrightarrow M^{-}(\mathrm{g}) \qquad E_{\mathrm{att}\,1}$$

- ***L'affinité électronique A.E.*** est l'opposée de l'énergie de premier attachement électronique :

$$\mathbf{A.E.} = -E_{\mathbf{att\,1}}$$

Elle est souvent positive, en particulier pour les halogènes.

- ***L'électronégativité*** est une grandeur relative sans dimension qui détermine l'aptitude d'un atome à attirer à lui le doublet électronique qui le lie à un autre atome.

Elle peut être définie de différentes manières. Selon Mulliken :

$$\chi_{\mathbf{M}} = k_{\mathbf{M}} \cdot \left(\frac{E_{\mathbf{i1}} + \mathbf{A.E.}}{2}\right)$$

avec $k_{\mathrm{M}} = 1\ \mathrm{eV}^{-1}$ à l'origine, mais k_{M} peut prendre d'autres valeurs pour ajuster l'échelle des χ_{M} à d'autres échelles d'électronégativité.

Elle augmente de la gauche vers la droite et du bas vers le haut dans le tableau périodique.

Applications directes du cours

1 Dégénérescence des niveaux d'énergie

1 • Combien y a-t-il, pour un électron d'un atome polyélectronique, de niveaux d'énergie de nombre quantique principal $n = 4$?

2 • Quels sont, parmi ces niveaux d'énergie, ceux qui sont dégénérés ? Citer les orbitales atomiques qui leur correspondent en précisant les triplets de nombres quantiques qui les définissent.

2 État d'un électron

Des quadruplets pouvant définir l'état d'un électron dans un atome sont donnés ci-dessous :
(5,0,0,1/2) ; (2,1,2,– 1/2) ; (2,2,2,1/2) ; (3,– 1,1,– 1/2) ; (4,1,– 1,– 1/2) ; (4,2,2,1) ; (5,2,2,– 1/2) ; (7,3,– 2,0) ; (8,1,– 1,1/2) ; (8,4,0,– 1/2).

1 • Parmi ces quadruplets, quels sont ceux qui sont impossibles ? Préciser la raison de cette impossibilité.

2 • Donner les symboles des orbitales atomiques correspondant aux quadruplets possibles.

3 • Un électron occupe une orbitale atomique 5 *f*. Par quels quadruplets, cet électron peut-il être décrit ?

3 Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène est un spectre discontinu constitué de séries de raies. Chaque série est constituée par les raies d'émission correspondant aux différentes désexcitations possibles vers un niveau d'énergie donné. Les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène dépendent du nombre quantique principal n par la relation,
exprimée en électron volt (eV) : $E_n = \frac{-13{,}6}{n^2}$.

1 • À quel état de l'atome correspond le niveau $n \to \infty$?

2 • La série de Balmer correspond aux désexcitations vers le niveau $n = 2$. Quelles sont les raies de cette série qui appartiennent au domaine visible ? Déterminer leur longueur d'onde dans le vide.

3 • Dans une série, la raie d'émission ayant la plus petite longueur d'onde dans le vide est appelée *raie limite*. À quelle désexcitation correspond-elle dans la série de Balmer ? Déterminer sa longueur d'onde dans le vide. À quel domaine des ondes électromagnétiques appartient-elle ?
Données : $h = 6{,}626.10^{-34}$ J.s ; $c = 3{,}00.10^{8}$ m.s^{-1} ; 1,00 eV = $1{,}60.10^{-19}$ J.

4 Série de Paschen

Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène est un spectre discontinu constitué de séries de raies. Chaque série est constituée par les raies d'émission correspondant aux différentes désexcitations possibles vers un niveau d'énergie donné. Chaque niveau d'énergie de l'atome d'hydrogène dépend du nombre quantique principal n et est donné par la relation, exprimée en électron volt (eV) : $E_n = \frac{-13{,}6}{n^2}$.

Dans une série, la raie d'émission ayant la plus petite longueur d'onde dans le vide est appelée raie limite. La longueur d'onde dans le vide de la raie limite de la série de Paschen vaut $\lambda_{lim} = 820$ nm.
À quel domaine des ondes électromagnétiques appartient-elle ? Quel est le nombre quantique principal qui définit le niveau d'énergie vers lequel ont lieu toutes les désexcitations dans cette série ? **SOS**
Données : $h = 6{,}626.10^{-34}$ J.s ; $c = 3{,}00.10^{8}$ m.s^{-1} ; 1,00 eV = $1{,}60.10^{-19}$ J.

SOS : *La longueur d'onde du rayonnement émis et la différence d'énergie entre les niveaux mis en jeu sont inversement proportionnelles.*

5 Spectre de l'ion hélium(I)

L'hélium a pour numéro atomique $Z = 2$.

1 • Combien d'électrons possède l'ion He^+ ?
Le spectre d'émission de l'ion He^+ est un spectre discontinu constitué de séries de raies. Les niveaux d'énergie de l'ion He^+ dépendent du nombre quantique principal n par la relation : $E_n = \frac{-E}{n^2}$ où n est le nombre quantique principal.

La désexcitation du niveau d'énergie E_2 vers le niveau d'énergie E_1 de l'ion He^+ s'accompagne de l'émission d'une radiation de longueur d'onde $\lambda = 30{,}378$ nm.

2 • À quel domaine d'onde électromagnétique cette longueur d'onde correspond-elle ?

3 • Déterminer la valeur de l'énergie E en eV.

4 • La comparer à la valeur correspondante pour l'atome d'hydrogène : 13,6 eV. Commenter.
Données : $h = 6{,}626.10^{-34}$ J.s ; $c = 3{,}00.10^{8}$ m.s^{-1} ; 1,00 eV = $1{,}60.10^{-19}$ J.

6 Configurations électroniques de l'atome de fluor

1 • Établir la configuration électronique de l'atome de fluor ($Z = 9$) à l'état fondamental.

2 • Soit un atome de fluor de formule électronique $1s^2\,2s^2\,2p^4\,3s^1$; comparer qualitativement son énergie à celle de l'atome de fluor à l'état fondamental.

7 Configurations électroniques de l'atome de nickel

On propose différentes configurations électroniques pour l'atome de nickel ($Z = 28$) :

a. $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,3d^{10}\,4s^0$;

b. $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^8\,3d^6\,4s^2$;

c. $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,3d^8\,4s^2$;

d. $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,3d^6\,4s^2\,4p^2$.

Parmi ces configurations :

1 • Quelle est celle qui ne respecte pas le principe de Pauli ?

2 • Quelle est celle qui représente l'atome de nickel à l'état fondamental ? Préciser, si nécessaire, le nombre d'électrons célibataires.

3 • Quelle est celle qui ne comporte aucun électron célibataire ?

4 • Classer, par ordre d'énergie croissante, les différentes configurations.

8 Niveaux d'énergie dégénérés

On donne ci-dessous différentes distributions des électrons dans une configuration électronique en np^3 :

a. ↑↓ ↑ — **b.** ↑ ↑ ↑

c. ↑↑ ↑ — **d.** ↑ ↓ ↑

1 • Quelle distribution est impossible ?

2 • Quelle distribution correspond à l'état fondamental ?

3 • Sachant que le fait d'apparier des électrons nécessite de l'énergie, quelle est la distribution d'énergie maximale ?

9 Configurations électroniques

1 • Déterminer les configurations dans leur état fondamental des atomes de :

a. sélénium Se ($Z = 34$), ;

b. iridium Ir ($Z = 77$) ;

c. fermium Fm ($Z = 100$).

2 • Préciser la répartition des électrons dans les sous-couches non saturées.

3 • Quels sont les atomes qui sont paramagnétiques ? SOS

SOS : *Revoir le paragraphe* **3.4.3**.

10 Écriture de configurations électroniques

1 • Établir la configuration électronique, dans leur état fondamental, des atomes de :

a. calcium Ca ($Z = 20$) ;

b. yttrium Y ($Z = 39$), ;

c. néodyme Nd ($Z = 60$) ;

d. radium Ra ($Z = 88$).

2 • Représenter cette configuration à l'aide des électrons de cœur correspondant à un gaz noble.

3 • Quels sont les électrons de valence de ces atomes ?

11 Configurations électroniques d'ions

1 • Établir la configuration électronique, dans leur état fondamental, des anions suivants :

a) oxyde O^{2-} ($Z = 8$) ; **b)** chlorure Cl^- ($Z = 17$) ; **c)** As^- ($Z = 33$).

2 • Établir la configuration électronique, dans leur état fondamental, des cations suivants :

a. Al^{3+} ($Z = 13$) ; **b.** Ni^{2+} ($Z = 28$) ; **c.** Pm^{2+} ($Z = 61$).

12 De la configuration à la classification

1 • Établir la configuration électronique, dans leur état fondamental, des atomes suivants :

a. silicium Si ($Z = 14$) ; **b.** manganèse Mn ($Z = 25$) ;

c. rubidium Rb ($Z = 37$) ; **d.** mercure Hg ($Z = 80$).

2 • En déduire leur position dans la classification périodique.

13 De la classification à la configuration

1 • Le soufre appartient à la troisième période et à la seizième colonne. En déduire la configuration électronique de ses atomes dans leur état fondamental.

2 • Le cobalt appartient à la quatrième période et à la neuvième colonne. En déduire la configuration électronique de ses atomes dans leur état fondamental.

3 • L'antimoine appartient à la cinquième période et à la quinzième colonne. En déduire la configuration électronique de ses atomes dans leur état fondamental.

14 Place dans la classification

Un des derniers éléments synthétisés par les physiciens nucléaires appartient à la famille des gaz nobles.

1 • Dans quelle colonne doit-on le placer ?

2 • Il appartient à la septième période. En déduire la configuration électronique de ses atomes dans leur état fondamental.

15 Ionisation

1 • Indiquer dans quelle colonne se trouvent les éléments des seconde et troisième périodes de la classification périodique qui donnent le plus facilement des ions M^{2+}.

2 • Donner la raison pour laquelle les énergies de première ionisation des métaux de transition de la quatrième période sont très voisines.

3 • Déterminer l'énergie nécessaire, en eV et en J, pour obtenir l'ion N^{3+}, sachant que les énergies d'ionisation de l'azote sont $E_{i1} = 14{,}54$ eV, $E_{i2} = 24{,}39$ eV, $E_{i3} = 47{,}26$ eV.

4 • Choisir, en justifiant la réponse, l'espèce qui a l'énergie de première ionisation la plus grande :
a. B ou C **b.** N ou P **c.** F ou Na
d. Al ou Al^+ **e.** K^+ ou Ca^+ **f.** N ou O

16 Énergie de première ionisation

On donne les valeurs des énergies de première ionisation (exprimées en eV) des éléments de la troisième période :

élément	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
E_{i1} (eV)	5,14	7,65	5,99	8,15	10,49	10,36	12,97	15,74

Justifier brièvement l'évolution de ces valeurs ; expliquer les particularités présentées par l'aluminium et le soufre.

17 Évolution

1 • Le calcium est le troisième élément de la famille des alcalino-terreux. Quel est son numéro atomique ? Justifier. Quelle est sa configuration électronique à l'état fondamental ? Sous quelle forme ionique le rencontre-t-on habituellement ? SOS

2 • On donne les valeurs des énergies de première ionisation pour les éléments de la colonne du calcium.

élément	**Be**	**Mg**	**Ca**	**Sr**	**Ba**
E_{i1} (eV)	9,32	7,64	6,11	5,69	5,21

Commenter l'évolution de ces valeurs.

SOS : *Les alcalino-terreux correspondent à la seconde colonne de la classification. Le béryllium en est cependant exclu.*

(D'après Concours ENS)

18 Attachement et affinité électroniques

1 • Expliquer, à l'aide de leur structure électronique, pourquoi l'affinité électronique du soufre ($Z = 16$) est inférieure à celle du chlore ($Z = 17$).

2 • Expliquer pourquoi les énergies d'attachement électronique du béryllium ($Z = 4$), du magnésium ($Z = 12$) et du zinc ($Z = 30$) sont positives ou nulles.

3 • Interpréter le fait que, dans une même période, les affinités électroniques des éléments de la colonne **17** sont toujours très supérieures à celles de leurs homologues de la colonne **13**.

4 • Choisir, en justifiant la réponse dans chaque cas, l'espèce dont l'énergie d'attachement électronique est la plus basse :
a. O ou F **b.** F ou Na **c.** O ou O^-
d. Na ou Ne **e.** Na ou Mg SOS

SOS : *Rechercher les atomes dont toutes les sous-couches sont saturées et revoir, si nécessaire le paragraphe* **5.2.2**.

19 Électronégativité

On donne les énergies de première ionisation et les énergies d'attachement électronique des atomes de différents halogènes.

halogène	fluor	chlore	brome	iode
Z	9	17	35	53
E_{i1} (eV)	17,4	13,0	11,8	10,5
$E_{att\,1}$ (eV)	–3,3	–4,0	–3,8	–3,4

1 • Rappeler la définition de l'électronégativité de Mulliken.

2 • Calculer, puis comparer les électronégativités de Mulliken de ces différents halogènes.

3 • Le résultat obtenu est-il en accord avec le sens d'évolution global de l'électronégativité dans une colonne de la classification ?

Utilisation des acquis

20 Étude de l'hydrogène atomique

On a relevé, en nm, les quatre longueurs d'onde les plus élevées des séries de Balmer pour l'hydrogène (^1_1H) et son isotope naturel le deutérium D (^2_1H).

λ_H (nm)	656,11	486,01	433,94	410,07	données à titre indicatif
λ_D (nm)	655,93	485,88	433,82	409,96	données pour le **1**).

La formule de Ritz donne l'expression de la longueur d'onde des raies de désexcitation en fonction des nombres quantiques définissant les niveaux d'énergie mis en jeu dans la désexcitation :

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2}\right)$$ avec $p > n$ et R, la constante de Rydberg.

On rappelle que la série de Balmer correspond à la désexcitation de l'atome vers le niveau d'énergie $n = 2$.

1 • Déterminer la constante de Rydberg avec cinq chiffres significatifs pour le deutérium. On précisera la méthode utilisée.

2 • En notant n le nombre quantique principal, déterminer le nombre maximum d'électrons que peut contenir un niveau d'énergie E_n.

3 • Définir l'affinité électronique A.E. de l'hydrogène en écrivant l'équation de la réaction associée.

4 • Les tables donnent A.E. = 70 kJ.mol^{-1}. Cette affinité, faible mais positive, limite la formation d'hydrures métalliques aux éléments dont l'énergie d'ionisation est la plus faible dans chaque période. Dans quelle colonne sont-ils situés ?

21 Spectroscopie

Des atomes d'hydrogène à l'état fondamental sont excités par un rayonnement U.V. de longueur d'onde 97,35 nm.

1 • Quel est le nombre quantique principal n de l'état ainsi obtenu ? Cet état excité est-il dégénéré ? Quelles sont les orbitales atomiques correspondant à cet état ?

2 • Quelles sont les longueurs d'onde des différentes radiations que peuvent émettre ces atomes lorsqu'ils se désexcitent ?

3 • Quelle est l'énergie nécessaire pour ioniser un atome d'hydrogène ? **SOS**

Données : h = 6,62.10^{-34} J.s ; c = 3,00.10^{8} m.s^{-1} ; 1,00 eV = 1,60.10^{-19} J.
Énergie des niveaux électroniques de l'atome d'hydrogène :

$$E_n(\text{eV}) = \frac{-13{,}6}{n^2}.$$

SOS : *Revoir, si nécessaire le paragraphe* **5.1.1**.

22 Exception

1 • Établir, en utilisant la règle de Klechkowski, la configuration électronique de l'atome de chrome (Z = 24) à l'état fondamental.

2 • Sachant que les énergies des O.A. 4s et 3d sont quasiment égales, montrer que l'état fondamental n'a pas la configuration électronique établie au **1)** et la rectifier.

23 L'élément azote

1 • Donner la configuration électronique de l'atome d'azote dans son état fondamental.

2 • Citer un autre élément appartenant à la même colonne du tableau périodique. Donner son numéro atomique et sa configuration.

3 • Le tableau ci-dessous regroupe les énergies de première ionisation des éléments de la période de l'azote. Justifier la tendance générale et les anomalies observées.

élément	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
$E_{i\,1}$ **(eV)**	5,4	9,3	8,3	11,3	14,5	13,6	17,4	21,6

24 L'uranium

La configuration électronique de l'atome d'uranium à l'état fondamental est :
$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^6\ 6s^2\ 4f^{14}$
$5d^{10}\ 6p^6\ 7s^2\ 6p^6\ 7s^2\ 5f^3\ 6d^1$

1 • Quelle est la règle de remplissage que ne respecte pas cette configuration ?

2 • Un élément est au degré d'oxydation x lorsqu'il semble avoir formellement perdu x électrons. Expliquer pourquoi on trouve fréquemment l'uranium au degré d'oxydation + VI.

3 • D'autres éléments donnent aussi des composés stables au degré d'oxydation + VI. Parmi ceux-ci, on trouve :
a. *Le soufre :* donner le numéro atomique du soufre et sa configuration électronique sachant qu'il donne des composés stables au degré d'oxydation + VI et qu'il se situe dans la classification entre le néon (Z (Ne) = 10) et l'argon (Z (Ar) = 18).
b. *Les éléments de transition de la colonne 6 :* chrome, molybdène, tungstène. Expliquer pourquoi ces éléments donnent des composés stables au degré + VI en traitant uniquement le cas du chrome (Z (Cr) = 24).

(D'après Concours Mines, Ponts.)

25 L'élément carbone

1 • Donner la configuration électronique d'un atome de carbone (Z = 6).

2 • Rappeler les équations des réactions relatives à l'attachement électronique et à la première ionisation de l'atome de carbone. Quel est le signe des énergies mises en jeu dans chaque processus ?

3 • Rappeler la définition de l'électronégativité d'un élément dans l'échelle de Mulliken. Calculer celle du carbone. Par quel facteur faut-il diviser cette valeur pour retrouver la valeur de l'électronégativité dans l'échelle de Pauling, χ_P (C) = 2,52 ?

Données : $E_{att\,1}$ (C) = – 1,3 eV.atome^{-1} ;
$E_{i\,1}$ (C) = 11,3 eV.atome^{-1}.

26 L'élément cuivre

Le cuivre est l'élément de numéro atomique $Z = 29$.

1 • a. Donner la configuration électronique attendue pour l'atome de cuivre d'après les principes d'élaboration de la classification périodique.

b. En fait, le cuivre présente une irrégularité de structure. Il est en $3d^{10}\,4s^1$. Proposer une explication. **SOS**

2 • a. Prévoir la configuration électronique des ions cuivre (I) Cu^+ et cuivre (II) Cu^{2+}.

b. On donne les énergies de première et seconde ionisation du cuivre, respectivement 7,7 eV et 20,2 eV. Commenter ces valeurs.

SOS : *Rechercher les sous-couches totalement ou à demi remplies.*

27 L'élément manganèse

1 • Donner la structure électronique fondamentale de l'atome de manganèse (Z(Mn) = 25).

2 • À quel bloc appartient cet élément ? Pourquoi ?

3 • Quels sont les degrés d'oxydation accessibles au manganèse ? Quels sont les plus stables *a priori* ? **SOS**

4 • On donne les énergies de troisième ionisation de quelques éléments de la période du manganèse :

élément	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
E_{i3} (eV)	24,8	27,5	29,3	31,0	33,7	30,6	33,5	35,2	36,8

On rappelle que l'énergie de troisième ionisation de l'espèce M correspond à l'énergie qu'il faut fournir pour arracher un électron à l'ion M^{2+}.
Commenter ces valeurs (évolution et irrégularité). **SOS**

(D'après Concours Centrale-Supélec.)

SOS : 3 • *Un élément est au degré d'oxydation x lorsqu'il semble avoir formellement perdu x électrons.*
4 • *S'intéresser au type de sous-couche mis en jeu et à la répartition des électrons sur les différents niveaux d'énergie orbitalaire.*

28 Structures électroniques

1 • Donner la structure électronique des atomes d'oxygène (Z = 8) et d'azote (Z = 7).
Les énergies de première et deuxième ionisation (en électronvolt) des éléments de la deuxième période sont portées dans le tableau ci-après.

élément	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Z	3	4	5	6	7	8	9	10
E_{i1}	5,32	9,32	8,29	11,26	14,53	13,62	17,42	21,56
E_{i2}	75,63	18,21	25,15	24,38	29,60	35,11	34,97	40,96

2 • Rappeler la définition des énergies d'ionisation d'un atome.

3 • Les atomes de lithium, de bore et d'oxygène présentent des singularités pour les énergies de deuxième ionisation. Analyser les différences observées et proposer une interprétation dans chaque cas. **SOS**

SOS : *S'intéresser au type de sous-couche mis en jeu et à la répartition des électrons sur les différents niveaux d'énergie orbitalaire.*

Exercice en relation avec les travaux pratiques

29 Évolution de quelques propriétés chimiques

Le sodium ($Z = 11$), l'aluminium ($Z = 13$) et le soufre ($Z = 16$) sont des éléments de la troisième période.

1 • Déterminer leur configuration électronique à l'état fondamental et en déduire leur place dans la classification.

2 • Les combustions dans le dioxygène des corps simples correspondants (Na (s), Al (s) et S (s)) conduisent respectivement à deux solides blancs, l'oxyde de disodium Na_2O, et le trioxyde de dialuminium, ou alumine, Al_2O_3 et à un gaz irritant, le dioxyde de soufre SO_2.
Écrire les équations de ces combustions.

3 • L'oxyde de disodium se dissout facilement dans l'eau et la solution obtenue est basique ; le dioxyde de soufre est également soluble dans l'eau mais la solution obtenue est acide. On dit pour cela que l'oxyde de disodium est un oxyde basique et le dioxyde de soufre un oxyde acide.
a. Comment doit-on procéder pour réaliser ces tests ?
b. Écrire les équations de ces réactions. **SOS**

4 • L'alumine n'est pas soluble dans l'eau. Cependant, elle est soluble dans une solution d'acide chlorhydrique, $H_3O^+ + Cl^-$, (avec formation d'ions aluminium (III) Al^{3+}) et aussi dans une solution d'hydroxyde de sodium, $Na^+ + HO^-$, (avec formation d'ions aluminate $[Al(OH)_4]^-$). On dit pour cela que c'est un oxyde amphotère. Proposer une explication et écrire les équations de ces réactions de dissolution.

SOS : *Les ions hydroxyde sont responsables du caractère basique de la première solution et les ions oxonium du caractère acide de la seconde.*

2 Architecture moléculaire

OBJECTIFS

- Décrire le modèle de Lewis de la liaison covalente localisée et connaître ses caractéristiques : longueur et énergie de liaison, moment dipolaire.
- Connaître la règle de l'octet et ses limites. Savoir l'utiliser.
- Savoir établir la représentation de Lewis d'un édifice polyatomique.
- Connaître la méthode de la mésomérie et savoir reconnaître le caractère localisé ou délocalisé d'une liaison.
- Savoir prévoir la structure géométrique des composés polyatomiques par la méthode V.S.E.P.R. et en déduire leur éventuel caractère polaire.

PRÉREQUIS

- Notions sur les molécules et la liaison covalente (*cf.* 2de).
- Introduction de la méthode V.S.E.P.R. (*cf.* 2de).
- Structures électroniques atomiques et classification périodique des éléments (*cf. chap.* 1).

INTRODUCTION

Les assemblages polyatomiques résultent d'un équilibre entre divers facteurs : nombre et taille des atomes (ou des ions) constituant l'entité de base, liaisons chimiques qui les associent entre eux.

La première explication raisonnée de la liaison chimique dans les composés moléculaires a été proposée par G. Lewis au travers du modèle de la liaison covalente et de la règle de l'octet.

Les fondements de ce modèle seront développés et analysés, tant sur leurs apports que sur leurs limites d'utilisation.

Le concept de répulsion des paires électroniques de la couche de valence, qu'introduit la méthode V.S.E.P.R. proposée par R.J. Gillespie, constitue un moyen rapide et efficace pour prévoir la structure géométrique des molécules.

1 La liaison covalente localisée : le modèle de Lewis

1.1 • De l'atome aux édifices polyatomiques

(*) Un **corps simple** est constitué d'un seul élément chimique. Un **corps composé** en comprend au moins deux.

Dans la nature, les atomes se rencontrent très rarement à l'état isolé. Ils tendent à se regrouper pour constituer des **édifices polyatomiques**(*) qui mettent en jeu un nombre déterminé d'atomes, nombre dont rend compte la formule chimique.

Le passage spontané de l'état atomique à l'état d'édifice polyatomique résulte de la loi générale d'évolution thermodynamique des systèmes : **tout système évolue spontanément vers l'état qui minimise son énergie globale**. Cette loi sera précisée en seconde année.

Dans un état parfaitement isolé, tel que celui d'un gaz, supposé parfait, les molécules, qui constituent les plus petites entités de matière que l'on puisse trouver, ne possèdent aucune interaction entre elles. En revanche, des **interactions intermoléculaires** existent dans les gaz réels et les états condensés liquide et solide. Ce chapitre est limité à l'étude des molécules isolées ; les liaisons intermoléculaires seront vues en seconde période. (*cf chap.* 12)

Les **interactions intramoléculaires** qui assurent la cohésion d'une molécule isolée ne dépendent, en première approximation, que des caractéristiques des atomes, en particulier de leur structure électronique. Les molécules sont des assemblages d'atomes liés par des liaisons chimiques résultant d'interactions entre les électrons les plus externes des atomes : les **électrons de valence**. Les électrons de cœur sont trop fortement attirés par le noyau pour contribuer à l'établissement des liaisons chimiques.

Des considérations électroniques relativement simples, telles que celles développées dans les modèles de Lewis (*cf.* § 1.2.) et de Gillespie (*cf.* § 3.1.), permettent de prévoir le plus souvent la structure des molécules.

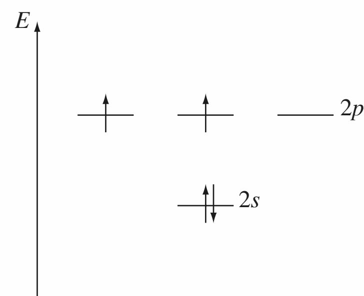
G. N. Lewis (1875-1946) a été l'un des physiciens chimistes américains les plus prestigieux ; il a travaillé dans des domaines variés : la liaison chimique, les acides et les bases, la préparation industrielle de l'eau lourde,…

1.2 • Modèle de Lewis

La première explication raisonnée de la liaison chimique dans les composés moléculaires a été proposée par G. Lewis en 1916. Avant que la mécanique quantique n'apporte des réponses théoriques satisfaisantes aux problèmes d'interactions entre atomes voisins, il imagina le concept de liaison covalente résultant de la mise en commun d'une ou de plusieurs paires d'électrons de valence par deux atomes.

Bien que se trouvant dans l'incapacité de justifier l'existence même d'une telle paire (il fallut attendre la découverte du principe d'exclusion de Pauli pour comprendre la raison de cette association de deux électrons), G. Lewis considérait intuitivement que le rôle de la paire d'électrons était d'attirer à elle les noyaux, les rapprochant ainsi l'un de l'autre.

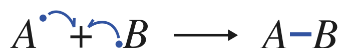
L'étude de la configuration électronique des atomes a montré que leurs électrons sont décrits par des orbitales atomiques. Les orbitales de valence (décrivant les électrons de valence) peuvent être occupées par un seul électron alors dit **électron célibataire**, ou par deux électrons aux spins appariés ; certaines orbitales de valence peuvent rester vacantes (*doc.* 1).



Doc. 1 Avec pour configuration électronique dans son état fondamental $1s^2 2s^2 2p^2$, l'atome de carbone possède quatre électrons de valence. Les deux électrons $2s$ sont appariés en doublet, une orbitale atomique $2p$ est vacante et les deux autres ont chacune un électron célibataire.

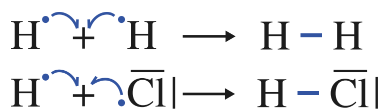
La constitution d'une paire électronique entre deux atomes A et B peut en fait résulter de deux types d'association différents :

■ Les deux atomes, A et B, apportent chacun un électron (schématisé par un point) à la liaison chimique (schématisée par un tiret) :



La liaison $A - B$ constitue une **liaison covalente**.

Les molécules de dihydrogène H_2 et de chlorure d'hydrogène HCl résultent d'une telle association :



Les transferts électroniques sont schématisés par des flèches courbes(*).

(*) Les flèches décrivent les déplacements d'électrons. Elles ont :
- **une demi-pointe** lorsqu'un seul électron est mis en jeu
- **une pointe** lorsqu'il s'agit d'un doublet d'électrons

Il faut être très attentif à leur localisation : elles doivent toujours partir des électrons mis en jeu et arriver sur un atome ou entre deux atomes.
Un doublet peut être représenté par deux points ou par un tiret ; ces deux notations sont indifféremment utilisées.

■ L'un des atomes mis en jeu *B* possède au moins un doublet d'électrons (schématisé par un tiret) et l'autre atome *A* possède une orbitale de valence vacante correspondant à une lacune électronique (schématisée par un rectangle vide). Le **donneur** *B* fournit une de ses paires déjà constituées à la liaison. L'**accepteur** *A* met alors en jeu l'une de ses orbitales de valence libre.

La liaison résulte de la mise en commun du doublet apporté par *B* que *A* peut accepter grâce à sa lacune électronique selon :



Ce type d'interactions, longtemps connu sous le nom de **liaison dative**, porte aujourd'hui celui de **liaison de coordination**.

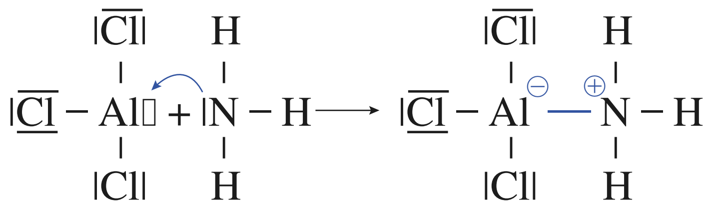
L'édifice *A* – *B* obtenu est globalement non chargé car les atomes *A* et *B* sont initialement non chargés. Cependant, la mise en commun par *B* de ses deux électrons se traduit :

- pour *B* par la perte formelle d'un électron et l'apparition d'une *charge formelle* $+e$;
- pour *A* par le gain formel d'un électron et l'apparition d'une charge formelle $-e$.

D'où la notation :



Une telle liaison est établie lors de la réaction entre le chlorure d'aluminium $AlCl_3$ et l'ammoniac NH_3 :



Lors de cette association entre un accepteur *A* et un donneur *B*, l'attaque chimique s'effectue toujours par l'intermédiaire du doublet fourni par l'atome donneur. Elle est conventionnellement représentée par une flèche courbe(*). Cette notion d'origine du transfert prend toute son importance pour l'explication mécanistique d'un processus réactionnel (*cf., par exemple, chap.* 5) ; des développements ultérieurs en seront donnés, tout au long de l'année, dans le cours de Chimie organique.

Dans une *liaison covalente*, les paires électroniques qui associent deux atomes résultent de la mise en commun d'électrons de valence pouvant provenir des deux atomes ou d'un seul.

Dans les deux types de liaison, une fois la liaison $A-B$ formée, il devient impossible de retrouver l'origine des électrons de la paire qui la constitue (principe d'*indiscernabilité*).

1.3 • Règle de l'octet

Le nombre de liaisons covalentes susceptibles d'être formées par un atome dépend donc non seulement du nombre d'électrons célibataires qu'il possède (aptitude à former des liaisons covalentes classiques), mais aussi du nombre de doublets propres de valence et d'orbitales vacantes de valence (aptitude à constituer des liaisons de coordination) qui l'entourent.

1.3.1. Énoncé de la règle

Nous avons déjà vu que, à l'exclusion de l'hélium dont la couche de valence ne possède qu'un doublet $1s^2$, tous les gaz nobles présentent une configuration de valence $ns^2\,np^6$; leurs huit électrons de valence constituent alors quatre doublets autour du noyau, en un ensemble appelé **octet**.

Par analogie avec les composés ioniques dans lesquels les atomes tendent à présenter la structure électronique du gaz noble voisin, G. Lewis a suggéré que, dans une molécule, les atomes mettent en commun leurs doublets afin que chacun tende vers cette même configuration. Il a exprimé cette notion dans la **règle de l'octet**.

***Règle de l'octet* : Les atomes d'un édifice polyatomique tendent à partager autant de doublets d'électrons qu'il leur en est nécessaire pour la réalisation de leurs octets.**

La stabilité maximale est obtenue lorsque l'octet est atteint, en particulier pour les éléments de la seconde période, C, N, O, F.

Pour l'atome d'hydrogène ($Z = 1$), dont le numéro atomique est inférieur à celui de l'hélium ($Z = 2$), la structure électronique recherchée est un *duet* constitué d'un doublet d'électrons : c'est la *règle du duet*.

Cette règle permet de déterminer la **valence** d'un atome, c'est-à-dire le nombre x de liaisons covalentes auxquelles peut participer cet atome.

Le nombre x de liaisons covalentes que peut former un atome dépend directement du nombre N_v de ses électrons de valence ; pour $N_v \geqslant 4$:

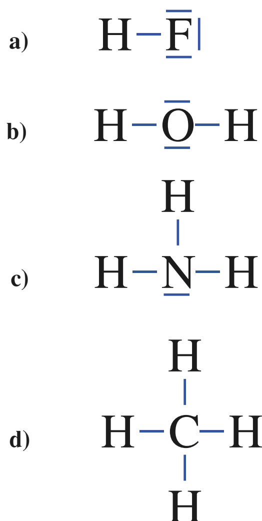
$$x = 8 - N_v$$

L'hydrogène doit former une liaison pour acquérir la structure électronique de l'hélium : il est *monovalent*.

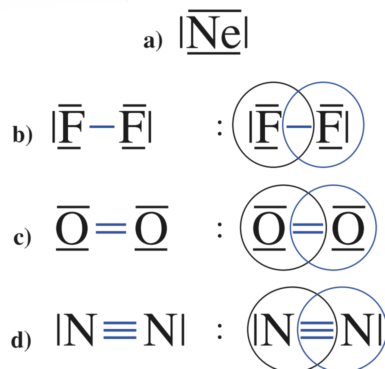
La règle de l'octet explique la tendance des éléments fluor ($N_v = 7$), oxygène ($N_v = 6$), azote ($N_v = 5$) et carbone ($N_v = 4$) à former une, deux, trois ou quatre liaisons covalentes.

Le fluor est *monovalent*, l'oxygène *divalent*, l'azote *trivalent* et le carbone *tétravalent*.

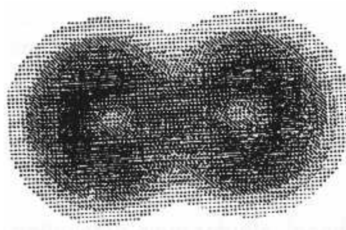
Leur association, avec l'hydrogène par exemple, conduit respectivement au fluorure d'hydrogène HF, à l'eau H_2O, à l'ammoniac NH_3 et au méthane CH_4 (*doc.* 2).



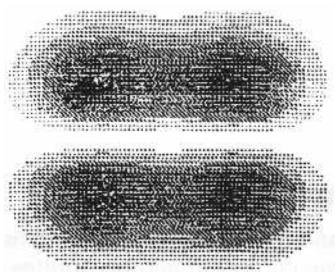
Doc. 2 Les atomes de fluor dans HF (**a**), d'oxygène dans H_2O (**b**), d'azote dans NH_3 (**c**) et de carbone dans CH_4 (**d**) suivent la **règle de l'octet**. Les atomes d'hydrogène suivent la **règle du duet**.



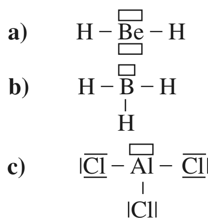
Doc. 3 Multiplicité des liaisons dans les molécules homonucléaires A_2. Chacun des atomes suit la règle de l'octet.



Doc. 4 Densité électronique d'une liaison sigma (σ) : plus les points sont serrés, plus la probabilité de présence des électrons est élevée.



Doc. 5 Densité électronique d'une liaison pi (π).



Doc. 6 La règle de l'octet n'est pas suivie par les atomes de béryllium dans BeH_2 (**a**) ; de bore dans BH_3 (**b**) ; d'aluminium dans $AlCl_3$ (**c**).

1.3.2. Liaisons covalentes simples ou multiples

L'exemple des molécules diatomiques homonucléaires, de formule générale A_2, de la seconde période permet d'illustrer l'existence de plusieurs types de liaisons. Ces molécules sont formées par deux atomes d'un même élément et contiennent alors 2 N_v électrons de valence à répartir afin que chaque atome suive la règle de l'octet. Plusieurs cas de figure sont possibles :

■ **Cas du néon [He]$2s^22p^6$**

Chaque atome possède un octet en propre (*doc*. 3 a). Étant déjà dans un état stable, l'atome ne s'associe pas et reste donc isolé : la molécule Ne_2 ne peut se former ; d'où, par extension, la justification du caractère monoatomique des gaz nobles.

■ **Cas du fluor [He]$2s^22p^5$**

C'est un cas très simple : avec $N_v = 7$ électrons de valence, chaque atome du difluor tend à « emprunter » un électron à son voisin en formant une liaison covalente simple F – F (*doc*. 3 b). Il en est de même pour les autres dihalogènes, ainsi que pour la molécule de dihydrogène.

■ **Autres cas**

La règle des « $8 - N_v$ » indique que chaque élément doit former, avec son voisin, un nombre de liaisons d'autant plus grand que N_v est petit. Le modèle de Lewis prévoit ainsi la formation d'une liaison covalente multiple : double dans le cas du dioxygène (*doc*. 3 c), triple dans celui du diazote (*doc*. 3 d).

On pourrait envisager l'existence d'une liaison quadruple pour le dicarbone. Les études réalisées sur cette entité, obtenue gazeuse par sublimation du graphite, infirment cependant cette hypothèse.

La liaison simple qui se forme dans la molécule F_2 est dirigée selon l'axe de la molécule, arbitrairement défini comme axe (Oz) (*doc*. 4). Elle sera désignée sous le nom de **liaison sigma**, et notée σ, dans une théorie plus moderne que le modèle de Lewis, la **théorie des orbitales moléculaires** (*cf*. chapitre 10).

Lorsque plusieurs liaisons s'établissent entre deux atomes, seule l'une d'entre elles est axiale, donc de type σ. La ou les autres s'établissent dans un (ou des) plan(s) ((xOz) et/ou (yOz), selon les cas) contenant l'axe internucléaire. Dans la *théorie des orbitales moléculaires*, elles s'appellent **liaisons pi**, et seront notées **π** (*doc*. 5).

1.3.3. Limites du modèle de l'octet

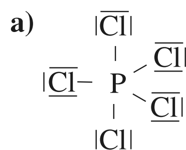
1.3.3.1. Composés déficients en électrons

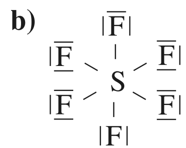
Les atomes de certains édifices polyatomiques sont entourés de moins de huit électrons. C'est le cas du béryllium dans l'hydrure de béryllium BeH_2, du bore dans l'hydrure de bore BH_3, de l'aluminium dans le chlorure d'aluminium $AlCl_3$, … (*doc*. 6).

G. Lewis, face à l'existence de ces molécules, a imaginé le concept d'**octet réduit** qui traduit leur caractère déficitaire, ou **lacunaire**, en électrons et a prévu qu'elles auront tendance, à l'instar d'atomes au cortège électronique insaturé, à jouer le rôle d'accepteur (liaison de coordination) ; cette prévision est confirmée pour BH_3 et pour $AlCl_3$ (*cf*. §1.2.).

1.3.3.2. Composés hypervalents

À partir de la troisième période, la règle de l'octet peut ne pas être suivie pour d'autres raisons. En effet, dans certaines espèces, pourtant stables, des atomes





Doc. 7 L'atome de phosphore est entouré de dix électrons dans $PC\ell_5$ (**a**) ; l'atome de soufre est entouré de douze électrons dans SF_6 (**b**).

numéro de la période	gaz noble	configuration électronique du gaz noble
1	He	$1s^2$
2	Ne	[He] $2s^2$ $2p^6$
3	Ar	[Ne] $3s^2$ $3p^6$
4	Kr	[Ar] $3d^{10}$ $4s^2$ $4p^6$
5	Xe	[Kr] $4d^{10}$ $5s^2$ $5p^6$

Doc. 8 Configurations électroniques des gaz nobles des cinq premières périodes.

sont entourés de plus de quatre doublets, et donc de plus de huit électrons. C'est, par exemple, le cas :

• du pentachlorure de phosphore PCl_5 dans lequel l'atome de phosphore est lié avec chacun des cinq atomes de chlore et donc entouré de dix électrons (*doc.* 7 a) ;

• de l'hexafluorure de soufre SF_6 dans lequel l'atome de soufre est lié avec chacun des six atomes de fluor et donc entouré de douze électrons (*doc.* 7 b).

De tels composés sont dits *hypervalents*. De façon plus générale :

Un composé dont un atome engage plus de quatre liaisons simples est dit hypervalent.

À partir de la quatrième période, le remplissage progressif des orbitales *ns*, (*n*-1)*d*, puis *np* peut mettre en jeu jusqu'à dix-huit électrons (*doc.* 8). Cela a conduit N. Sigdwick à proposer une extension de la règle de l'octet, **la règle des dix-huit électrons** :

À partir de la quatrième période, les atomes peuvent engager des liaisons de façon à tenter d'acquérir l'environnement électronique du gaz noble qui les suit dans la classification :

$$[\text{gaz noble}]\ (n\text{-}1)d^{10}\ ns^2\ np^6$$

Considérons l'environnement électronique du fer dans l'ion $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$.

La configuration électronique à l'état fondamental de l'atome de fer ($Z = 26$) s'écrit : [Ar] $3d^6$ $4s^2$. L'ion fer (II) Fe^{2+} a donc pour configuration électronique à l'état fondamental [Ar] $3d^6$. Il possède donc six électrons de valence.

Cet ion est lié à chacune des six molécules d'eau par une liaison de coordination qui met en jeu un doublet libre de l'atome d'oxygène de la molécule d'eau ; 6 x 2 = 12 électrons sont ainsi mis en jeu. Le fer est donc entouré de 12 + 6 = 18 électrons de valence dans l'ion $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$; il a alors la structure électronique du krypton.

Notons cependant que l'atome central de tels composés n'est jamais un élément de la seconde période.

Les atomes des éléments de la seconde période ne peuvent jamais être entourés de plus de huit électrons.
Les atomes des éléments des périodes suivantes (troisième, quatrième, cinquième et sixième période) peuvent être entourés de plus de huit électrons.

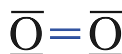
1.3.3.3. Autres limites de la règle de l'octet

L'expérience montre que les molécules de dibore B_2 et de dioxygène O_2 sont paramagnétiques (*cf. chap.* 1 § 3.4.3.) : elles doivent donc posséder des électrons célibataires. Cependant, le modèle de Lewis et la règle de l'octet n'y font apparaître que des électrons appariés (*doc.* 9).

On connaît maintenant des composés du krypton et du xénon, KrF_2, XeO_2F_2, XeF_4, … Ces atomes ne sont donc pas vraiment inertes d'un point de vue chimique.

Malgré ses limites, le modèle de Lewis est encore très utile. Nombre des aspects qu'il sous-tend sont toujours d'actualité : formules de Lewis, polarisation des liaisons, prévision de certaines réactions, détermination du nombre d'oxydation, etc.





Doc. 9 Dans le modèle de Lewis, ces deux molécules ne possèdent pas d'électrons célibataires.

1.4 • Représentations de Lewis

■ Rappel du symbolisme utilisé

La **représentation** (ou **formule** ou encore schéma) de **Lewis** consiste en un schéma plan, visualisant la répartition des électrons de valence des différents atomes dans l'édifice considéré ; c'est donc un mode de description **bidimensionnelle**, parfois abusivement désigné sous le nom de *structure de Lewis*. Elle ne représente pas la disposition spatiale des atomes de l'édifice.

Dans la représentation de Lewis d'un édifice polyatomique :

• le symbole de l'élément représente le noyau de l'atome et les électrons de cœur ;

• les doublets d'électrons de valence sont représentés par un tiret : un doublet liant est situé entre les deux atomes liés, un doublet libre(*) est situé autour du symbole de l'atome auquel il appartient ;

• un électron célibataire est représenté par un point situé sur l'atome auquel il appartient.

(*) **doublet libre** est aujourd'hui préféré à **doublet non liant**.

■ Obtention de la formule de Lewis

Nous nous bornerons à décrire ici une méthode systématique permettant d'écrire des représentations de Lewis (*doc.* 10) :

① À partir des configurations électroniques des atomes constituant l'espèce considérée, décompter l'ensemble N_e des électrons de valence de cette espèce :

> **N_e représente la somme des N_v électrons de valence de chaque atome, modulée, dans le cas d'un ion, du nombre de charge z de celui-ci ($z < 0$ pour les anions, $z > 0$ pour les cations) :**
>
> $$N_e = (\Sigma N_v) - z \qquad (2.1)$$

Le nombre D de doublets électroniques à répartir dépend de la parité de N_e : $D = \dfrac{N_e}{2}$ doublets si N_e est pair, $D = \dfrac{N_e - 1}{2}$ doublets et il reste un électron célibataire si N_e est impair.

② Disposer les symboles chimiques des atomes afin que les atomes terminaux entourent les atomes centraux (les atomes d'hydrogène à caractère acide sont à lier à des atomes d'oxygène si cet élément est présent, à l'atome central par défaut).

③ Utiliser d'abord les doublets pour former des liaisons simples entre atomes centraux et chacun de leurs voisins.

④ Compléter l'octet de chaque atome externe en lui rajoutant le nombre de doublets nécessaire (jamais pour l'hydrogène toujours monovalent).
Dans ce type d'écriture, les halogènes terminaux ne participent qu'à une liaison simple et ont alors besoin de trois doublets libres supplémentaires.

⑤ Reporter tous les doublets restants (et l'électron célibataire quand N_e est impair) sur les atomes centraux en commençant par ceux qui engagent le moins de liaisons et examiner si ceux-ci respectent ou non la règle de l'octet.

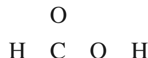
⑥ Envisager une ou plusieurs liaisons multiples s'il manque des électrons pour satisfaire la règle de l'octet des atomes centraux.

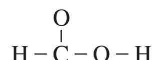
⑦ Attribuer à chaque atome sa charge formelle éventuelle.

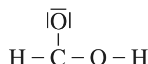


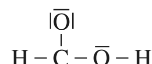
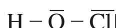
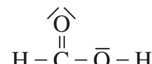


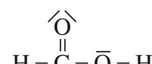
$N_e = 1 + 6 + 7 = 14$	$N_e = 2 + 4 + 2 \times 6 = 18$
D = 7	D = 9





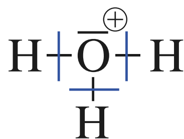


Doc. 10 Établissement de la représentation de Lewis de l'acide hypochloreux HOCl et de l'acide formique HCO_2H. Les atomes de ces édifices ne portent pas de charge formelle.

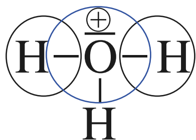
(*) La prise en compte des doublets électroniques liés est fondamentalement différente selon que le calcul vise à la vérification de l'octet (chaque paire appartient en propre à chacun des deux atomes qu'elle associe) ou à la détermination de leur charge formelle (un seul électron de la paire est attribué à chacun).

(**) La charge formelle est égale à : $C_F = z_F . e$

(***) Le signe de la charge formelle portée par les différents atomes est indiqué dans un cercle pour éviter toute confusion du signe moins avec un doublet d'électrons.



Attribution des électrons pour la détermination des charges formelles.



Vérification des règles de l'octet pour l'oxygène et du duet pour l'hydrogène.

Doc. 11 Charge formelle de l'ion oxonium H_3O^+.

Espèces présentant des charges formelles

De nombreuses espèces présentent des charges formelles. Pour les déterminer, il est commode de déterminer le nombre N_a *d'électrons de valence* attribués à chaque atome de l'édifice en admettant les règles suivantes :

- **Toute paire de liaison est considérée comme partagée équitablement entre les deux atomes qu'elle lie.**
- **Les électrons d'un doublet libre appartiennent en propre à l'atome sur lequel celui-ci est localisé.**

Le calcul de N_a est formel puisque le partage de la paire liée ne tient aucun compte de la fréquente différence d'électronégativité $\Delta\chi = \chi(B) - \chi(A)$ qui caractérise les deux atomes (*).

La comparaison de ce nombre N_a d'électrons au nombre N_v d'électrons de valence réel de l'atome donne **le nombre de charge formelle z_F** (**) qui le caractérise :

$$z_F = N_v - N_a \qquad (2.2)$$

Si $z_F = 0$, la charge formelle est nulle ; toute autre valeur traduit :
– un défaut d'électrons si $z_F > 0$;
– un excès si $z_F < 0$.

La somme des charges formelles des atomes constituant l'espèce chimique considérée est toujours égale à la charge électrique globale de celle-ci, ce qui peut être traduit par :

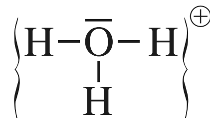
$$\sum z_F = 0 \quad \text{pour une molécule} \qquad (2.3.a)$$

$$\sum z_F = z \quad \text{pour un ion de charge } q = z \cdot e \qquad (2.3.b)$$

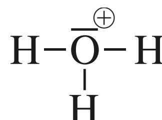
À titre d'exemple, déterminons les charges formelles des divers atomes (***) dans l'ion oxonium H_3O^+ et l'édifice Cl_3AlNH_3 rencontré au *paragraphe* 1.2.

• *Déterminons la représentation de Lewis de l'ion oxonium* H_3O^+.

L'atome d'hydrogène possède un électron de valence N_v (H) = 1, celui d'oxygène en possède six, N_v (O) = 6 ; le nombre de charge de l'édifice est égal à + 1. Le nombre d'électrons de valence à prendre en compte est égal à : $N_e = 3 \times 1 + 6 - 1 = 8$, soit quatre doublets à placer.
Nous obtenons alors :



L'atome d'oxygène ($N_v = 6$) dispose de trois doublets de liaisons et d'un doublet libre (*doc.* 11). Le nombre N_a d'électrons que l'on peut attribuer à l'atome d'oxygène dans l'ion oxonium est égal à cinq. Son nombre de charge formelle s'en déduit : $z_f = N_v - N_a = +1$.
L'atome d'hydrogène ($N_v = 1$) ne comporte qu'un doublet de liaison ; le nombre N_a d'électrons que l'on peut attribuer à cet atome dans l'ion oxonium est égal à 1, soit $N_v = N_a$. Son nombre de charge formelle est donc nul.
D'où la représentation de Lewis :



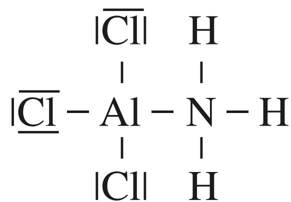
• *Retrouvons les charges formelles dans* Cl_3AlNH_3.

L'atome d'aluminium ($Z = 13$), avec pour configuration électronique dans son état fondamental $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^1$, possède trois électrons de valence, N_v (Al) = 3 ; l'atome de chlore ($Z = 17$), avec pour configuration électronique dans son état fondamental $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$, en possède sept, N_v (Cl) = 7, l'atome d'azote en possède cinq et celui d'hydrogène un.
D'où le nombre d'électrons de valence à prendre en compte :

$$N_e = 3 \times 7 + 3 + 5 + 3 \times 1 = 32$$

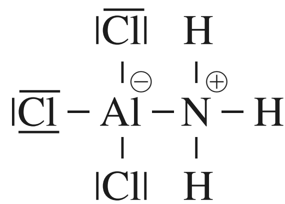
soit seize doublets à placer.

Connaissant l'enchaînement des atomes, nous obtenons dans un premier temps :



Dans cet édifice, l'atome d'aluminium dispose de quatre doublets liants, nous pouvons donc lui attribuer quatre électrons de valence et un nombre de charge formelle $z_f = N_v - N_a = 3 - 4 = -1$, l'atome d'azote dispose également de quatre doublets, soit $N_a = 4$ et $z_f = N_v - N_a = 5 - 4 = +1$.
Les atomes de chlore disposent de trois doublets libres et d'un doublet liant, soit $N_v = N_a$ et $z_f = 0$. Les atomes d'hydrogène disposent d'un doublet liant, soit $N_v = N_a$ et $z_f = 0$.

La représentation de Lewis de cet édifice s'en déduit :



Remarques

• L'exemple ci-dessus montre que les notions de charge formelle et d'électronégativité ne peuvent être directement corrélées. En effet, bien que l'électronégativité croisse dans l'ordre :

$$\chi\ (\text{Al}) < \chi\ (\text{H}) < \chi\ (\text{N}) < \chi\ (\text{Cl})$$

c'est l'atome d'aluminium qui porte la charge formelle négative, l'atome d'azote la charge formelle positive, les autres atomes ne portant pas de charge formelle.

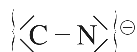
• Les charges formelles ne correspondent pas à des charges portées réellement par les atomes. Ainsi, dans l'ion oxonium, la charge formelle positive est localisée sur l'atome d'oxygène. Cependant, compte tenu des électronégativités des atomes d'oxygène et d'hydrogène (χ (O) > χ (H)), cette charge est plus vraisemblablement répartie sur les trois atomes d'hydrogène.

• Le calcul des charges formelles repose sur l'hypothèse de liaisons symétriques ; cette hypothèse est d'autant plus acceptable que les atomes liés ont des électronégativités voisines.

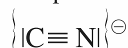
APPLICATION 1
Représentation de Lewis

Établir la représentation de Lewis des ions :
a) *cyanure* CN^- *(Z (C) = 6 et Z (N) = 7) ;*
b) *triodure* I_3^- *(édifice non cyclique).*

a) L'atome de carbone a pour configuration électronique dans son état fondamental $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$; il possède quatre électrons de valence, soit N_v (C) = 4. Celui d'azote a pour configuration électronique dans son état fondamental $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$; il possède cinq électrons de valence, N_v (N) = 5.
Le nombre de charge de l'édifice étant égal à – 1, le nombre d'électrons de valence à prendre en compte vaut : $N_e = 4 + 5 - (-1) = 10$, soit cinq doublets à placer. Nous obtenons alors :



Aucun des deux atomes ne suit la règle de l'octet. Pour ce faire, nous pouvons envisager la mise en commun de l'un des deux doublets libres de chaque atome de façon à établir une triple liaison, soit :



L'atome de carbone dispose de trois doublets liants et d'un doublet libre dans l'ion cyanure, soit $N_a = 5$. Nous en déduisons son nombre de charge formelle :

$$z_f = N_v - N_a = -1.$$

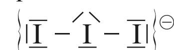
L'atome d'azote dispose également de trois doublets liants et d'un doublet libre dans l'ion cyanure, soit $N_a = 5 = N_v$. L'atome d'azote ne porte donc pas de charge formelle dans l'ion cyanure.
D'où la représentation de Lewis:



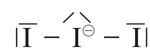
b) L'iode est un halogène ; un atome d'iode possède donc sept électrons de valence : N_v (I) = 7.
Le nombre de charge de l'édifice étant égal à -1, le nombre d'électrons à prendre en compte s'en déduit :

$$N_e = 3 \times 7 - (-1) = 22 \quad \text{soit} \quad D = 11$$

L'établissement de deux liaisons simples entre les atomes d'iode terminaux et l'atome d'iode central et l'attribution de trois doublets non liants à chaque atome d'iode terminal consomme $2 + 2 \times 3 = 8$ doublets. Les trois doublets restants sont placés sur l'atome d'iode central. La représentation de Lewis s'en déduit :



Les atomes d'iode terminaux ont un nombre de charge formelle : $z_f = N_v - N_a = 7 - 7 = 0$: ils ne portent pas de charge formelle.
L'atome d'iode central a un nombre de charge formelle : $z_f = N_v - N_a = 7 - 8 = -1$: il porte une charge formelle négative.
D'où la représentation de Lewis :



Pour s'entraîner : **ex. 1, 2 et 3**

Acides et bases de Lewis

Selon la définition de Lewis, un acide est une entité dans laquelle un atome est déficitaire d'au moins une paire électronique pour satisfaire la règle de l'octet. Il présentera alors une tendance naturelle à pallier cette insuffisance.

Un *acide* de Lewis est un *accepteur de doublet*.

C'est le cas de l'aluminium dans le trihydrure d'aluminium AlH_3 et du bore dans le trifluorure de bore BF_3 . Cette notion fera par la suite l'objet d'importants développements dans les chapitres de Chimie organique.

Les propriétés acides de BF_3 sont particulièrement intéressantes : ne comportant aucun atome d'hydrogène, il ne saurait être un **acide de Brønsted** (par définition : **donneur de proton** H^+). C'est, en revanche, un **acide de Lewis**.

Selon la définition de Lewis, une *base* est un *donneur de doublet*.

C'est le cas de la molécule d'ammoniac $H_3N|$ qui peut transférer son doublet en direction de l'acide de Lewis BF_3 pour conduire à un adduit $H_3N^{\oplus} - {}^{\ominus}BF_3$. Étant susceptible d'accueillir le proton H^+ pour conduire à l'ion ammonium NH_4^+, l'ammoniac constitue aussi une base de Brønsted. Il en sera de même pour toutes les autres bases de Lewis.

1.5 • Caractéristiques d'une liaison covalente

La liaison covalente, associant deux atomes *A* et *B* d'un édifice polyatomique, présente des propriétés qui dépendent peu des autres atomes de l'édifice. Ainsi, la longueur d'une liaison simple C – C (ou d'une liaison C – H) reste quasi constante dans les molécules organiques. Il en va de même pour l'énergie nécessaire pour les rompre.

1.5.1. Longueur de liaison

La longueur d'une liaison *A* – *B* se définit comme la distance internucléaire, c'est-à-dire la distance d_{AB} séparant les noyaux correspondants à l'équilibre. Elle dépend donc de la taille des atomes isolés. L'étude des valeurs numériques des lignes du *document* 12 montre que l'évolution des distances d_{AB} se corrèle facilement à quelques facteurs simples.

A – *B*	d_{AB}	D_{AB}	*A* – *B*	d_{AB}	D_{AB}	*A* – *B*	d_{AB}	D_{AB}	*A* – *B*	d_{AB}	D_{AB}
H – H*	74	436	H – C	109	415	H – N	101	390	H – O	96	463
H – F	92	570	H – Cl	127	432	H – Br	141	366	H – I	161	298
C – C	154	345	C = C	134	615	C ≡ C	120	812			
C – N	147	305	C = N	126	615	C ≡ N	116	890			
C – O	143	356	C = O	120	743	C ≡ O	113	1076			
C – F	135	439	C – Cl	177	327	C – Br	194	276	C – I	214	213
N – N	145	159	N = N	125	418	N ≡ N*	110	945			
N – O	145	210									
O – O	147	143	O = O*	121	498	O – F	142	190			
F – F*	142	159	F – Cl	163	251	F – Br	176	250	F – I	191	271
Cl – Cl*	199	243	Cl – Br	214	218	Cl – I	232	211			
Br – Br*	229	193	Br – I	254	179	I–I*	267	151			

Doc. 12 Longueur d_{AB} (en pm) et énergie moyenne de liaison D_{AB} (en kJ.mol^{-1}) de quelques liaisons covalentes, simples ou multiples, *AB*. Dans ce document, les éléments sont classés par numéro atomique croissant, de *A* d'abord et de *B* ensuite. Si plusieurs liaisons associent deux éléments *A* et *B*, elles sont ensuite classées par multiplicité croissante.
* Liaison associant deux atomes identiques dans la molécule diatomique homonucléaire A_2.

■ Pour deux éléments donnés *A* et *B*, la distance est d'autant plus courte que la multiplicité de liaison est grande. Ainsi :

$$d_{C-C} > d_{C=C} > d_{C\equiv C}$$
$$d_{C-O} > d_{C=O} > d_{C\equiv O}$$

le picomètre a pour symbole pm :
1 pm = 10^{-12} m

■ La distance d_{AB} associant un élément A à des homologues d'une même famille augmente en descendant dans leur colonne :

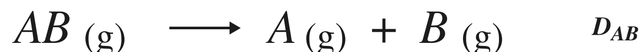
$$d_{H-F} < d_{H-Cl} < d_{H-Br} < d_{H-I}$$

Mais, elle diminue en revanche de la gauche vers la droite d'une même période :

$$d_{H-C} > d_{H-N} > d_{H-O}$$

1.5.2. Énergie de liaison

Comme cela été vu en classe de Première S, l'**énergie de liaison D_{AB}**, caractérise l'énergie à fournir pour dissocier la molécule AB à l'état gazeux en deux radicaux $A^{\bullet}$ et $B^{\bullet}$, tous deux gazeux, selon l'équation :



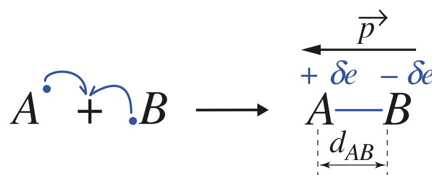
$$AB_{(g)} \longrightarrow A_{(g)} + B_{(g)} \qquad D_{AB}$$

Les données numériques du *document* 13 montrent que les énergies de liaison D_{AB}, qui donnent une idée précise de la force des interactions qui associent les atomes A et B, varient en sens inverse de la longueur de liaison d_{AB}. D'où la conclusion :

L'énergie d'une liaison AB est d'autant plus forte que la distance internucléaire d_{AB} est courte.

1.5.3. Polarisation

Lorsque des atomes A et B liés par liaison covalente simple ou multiple présentent des électronégativités χ différentes, le(s) doublet(s) électronique(s) ne joue(nt) plus un rôle symétrique à l'égard des deux atomes : quelle que soit la manière dont s'est constituée la liaison (covalence ou coordination), il(s) tend(ent), en général, à se rapprocher du plus électronégatif des deux atomes. Ainsi, dans le cas d'une liaison simple dans le cas où $\chi(A) < \chi(B)$:



Tout se passe comme s'il y avait un transfert électronique partiel de A, qui prend alors une charge partielle $q_A = +\,\delta e$, vers l'atome B qui prend la charge partielle $q_B = -\,\delta e$. La liaison prend alors un caractère ionique partiel ; elle est purement covalente pour $\delta = 0$, purement ionique pour $\delta = 1$. La valeur de δ, $0 \leqslant \delta \leqslant 1$, définit le **pourcentage ionique de la liaison** A–B.

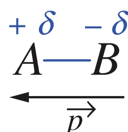
La séparation des charges engendre un **moment dipolaire $\vec{p}$**, colinéaire à la liaison, orienté du pôle – vers le pôle + du dipôle (*doc.* 13) :

$$\vec{p} = q\,.\,\overrightarrow{BA}$$

L'expression de sa norme s'en déduit :

$$\|\vec{p}\| = q\,.\,d_{AB}$$

Dans le Système International, le moment dipolaire d'une liaison ionique pure, produit de la charge élémentaire ($q = e = 1{,}6\,.\,10^{-19}$ C) par une distance inter-



Doc. 13 Orientation du moment dipolaire.

nucléaire d_{AB} (de 100 à 200 pm = 1 à 2.10^{-10} m) est ainsi de l'ordre de 3.10^{-29} C.m. Cette grandeur est très petite ; on préfère donc l'exprimer dans une autre unité, le **debye**, de symbole **D** (1,00 D = $3{,}33.10^{-30}$ C.m).

Le moment dipolaire d'une molécule est une grandeur mesurable, tout particulièrement dans les états dilués (solutions, gaz).

Le **pourcentage ionique** $\boldsymbol{I_{AB}}$ de la liaison A–B, $I_{AB} = \delta$, se détermine en comparant le moment dipolaire expérimental p_{exp} au moment dipolaire théorique p_{i} obtenu dans le cadre d'une liaison purement ionique :

$$\boldsymbol{I_{AB} = \delta = \frac{p_{\text{exp}}}{p_{\text{i}}}}$$

APPLICATION 2

Caractère ionique de la liaison hydrogène-chlore

1) *Établir la représentation de Lewis de la molécule de chlorure d'hydrogène* HCl.

2) *La mesure expérimentale du moment dipolaire du chlorure d'hydrogène, molécule gazeuse dans laquelle la distance interatomique est de* 127,4 pm, *conduit à* p_{exp} = 1,07 D .

Calculer son moment dipolaire théorique en supposant la liaison purement ionique. En déduire le pourcentage ionique de la liaison H – Cl.

1) Le nombre d'électrons de valence est :

$N_{\text{e}} = 1 + 7 = 8$, soit un nombre de doublets $D = 4$.

Un doublet est utilisé pour établir une liaison simple entre les deux atomes ; les trois autres doublets permettent de compléter l'octet de l'atome de chlore. D'où la représentation de Lewis :



2) Dans l'hypothèse d'une liaison ionique, il y a transfert de l'électron de l'hydrogène vers le chlore. Avec une charge théorique $q_{\text{th}} = e = 1{,}60.10^{-19}$ C, le moment dipolaire théorique, exprimé en debye, vaut alors :

$$p_i = \frac{127{,}4.10^{-12}.1{,}60.10^{-19}}{3{,}33.10^{-30}} = 6{,}12\,\text{D}$$

Le moment dipolaire expérimental correspond pour sa part au produit de la charge réelle $q' = \delta e$ par la même distance $d_{\text{H–Cl}}$. D'où le pourcentage ionique de la liaison H – Cl :

$$I_{\text{HCl}} = \delta = \frac{p_{\text{exp}}}{p_{\text{i}}} = \frac{1{,}07}{6{,}12} = \mathbf{17{,}5\ \%}$$

***Pour s'entraîner :* ex. 4**

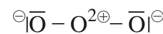
2 Liaison covalente délocalisée

2.1 • Formules mésomères

Considérons la molécule d'ozone O_3. Des mesures expérimentales montrent que cette molécule est coudée et que ses deux liaisons O-O sont identiques avec $d_{\text{O–O}}$ = 128 pm. Établissons sa représentation de Lewis.

$$N_{\text{e}}(O_3) = 3\,N_{\text{v}}(\text{O}) = 3 \times 6 = 18 \quad \text{soit} \quad D = 9$$

Deux doublets sont utilisés pour établir des liaisons simples entre l'atome d'oxygène central et les deux autres atomes d'oxygène, six autres doublets sont utilisés pour compléter l'octet des atomes d'oxygène terminaux, le doublet restant est placé sur l'atome central :



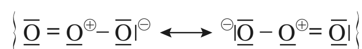
Dans cette formule, l'atome d'oxygène central ne respecte pas la règle de l'octet. Aussi, peut-on envisager la formation d'une liaison double entre cet atome et un des deux autres. Nous pouvons alors établir deux représentations de Lewis telles que tous les atomes vérifient la règle de l'octet :



À ces formules correspondraient deux liaisons oxygène-oxygène différentes : l'une simple et l'autre double. Ainsi, aucune de ces deux formules ne décrit correctement la répartition des doublets électroniques dans la molécule d'ozone.

Nous pouvons constater que la longueur commune aux deux liaisons, 128 pm, est intermédiaire entre la longueur d'une liaison simple, 147 pm, et celle d'une liaison double, 121 pm. Aussi, pour tenter de représenter la structure électronique réelle de cette molécule, et traduire l'équivalence des deux liaisons, on utilise **l'ensemble des deux formules de Lewis** établies ci-dessus(*) :

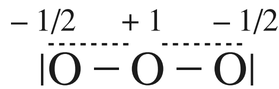
(*) La première formule ci-dessus est peu représentative mais son écriture permet d'établir plus facilement les formules mésomères les plus représentatives.



Aucune de ces deux formules ne représente la structure électronique réelle de la molécule mais chacune possède un certain degré de ressemblance avec elle. Ces deux formules sont appelées ***formules mésomères***. Par convention, chaque formule est séparée de la suivante par une flèche à deux pointes $\longleftrightarrow$. L'ensemble de ces formules mésomères est souvent représenté entre accolades { }.

La structure réelle de la molécule est une sorte de moyenne entre ces deux formules formelles et fictives ; elle est appelée ***hybride de résonance*** entre les formules mésomères.

Le *document* 14 donne la représentation simplifiée de la répartition électronique réelle dans la molécule d'ozone, c'est-à-dire dans l'hybride de résonance.



Doc. 14 Représentation de l'hybride de résonance de l'ozone. La polarité des deux liaisons, en accord avec les charges formelles qui apparaissent dans les deux formules mésomères, y est précisée.

2.2 • Méthode de la mésomérie

Le résultat obtenu dans le cas de la molécule d'ozone est général.

Lorsque plusieurs représentations de Lewis peuvent être écrites pour un édifice polyatomique et que celles-ci ne diffèrent que par la répartition des électrons autour des noyaux, aucune de ces représentations ne décrit correctement la structure électronique réelle de cet édifice mais toutes participent à sa description. Ces représentations sont alors appelées *formules mésomères*, ou *formules limites* ou encore *formules de résonance*.

La méthode de la mésomérie consiste à écrire et utiliser l'ensemble de ces formules mésomères pour décrire la structure électronique réelle de l'édifice. La structure électronique réelle de l'édifice, ou *hybride de résonance*, est une moyenne pondérée des différentes formules mésomères.

Le passage d'une formule mésomère à l'autre se fait par déplacement d'électrons ; ces transferts peuvent être schématisés par des flèches.

Pour la molécule d'ozone, on peut ainsi écrire :



Ces deux formules mésomères sont ici équivalentes et contribuent de la même manière à la description de la structure électronique réelle de l'ozone ; ce n'est pas toujours le cas. Pour éviter d'écrire des formules qui ne contribuent que très peu à la description de la structure réelle, on peut dégager certains critères de sélection pour établir les **formules mésomères les plus contributives**.

2.3 • Degré de contribution des formules mésomères

■ Les formules mésomères les plus contributives doivent respecter au mieux les critères suivants :

• Les atomes de carbone, azote, oxygène et fluor doivent, lorsque c'est possible, respecter la règle de l'octet(*). Ce critère existe encore pour les autres atomes, mais il est alors moins important.

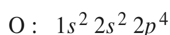
• Le nombre de charges formelles doit être limité : la somme des valeurs absolues des nombres de charge formelle doit être minimale. Les charges formelles de même signe doivent préférentiellement être portées par des atomes éloignés.

• Le signe des charges formelles doit être en accord avec les électronégativités des éléments mis en jeu. Ainsi, s'il y a une charge formelle négative, elle est préférentiellement portée par l'atome le plus électronégatif de l'édifice.

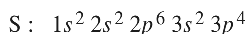
(*) Il ne faut jamais oublier que **les atomes de la seconde période ne peuvent pas enfreindre la règle de l'octet, c'est-à-dire être entourés de plus de huit électrons**. Ce n'est plus le cas pour les atomes des périodes suivantes.

■ Déterminons les principales formules mésomères de la molécule de dioxyde de soufre SO_2 afin de représenter l'hybride de résonance correspondant.

Comme les atomes de soufre et d'oxygène possèdent six électrons de valence, la molécule possède $N_e = 6 + 2 \times 6 = 18$ électrons de valence (*doc.* 15). Elle met donc en jeu ($D = 9$), neuf doublets d'électrons.



O : $1s^2\,2s^2\,2p^4$



S : $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^4$

Doc. 15 Configurations électroniques dans leur état fondamental des atomes d'oxygène et de soufre. Les éléments correspondants appartiennent à la même famille chimique.

Deux doublets sont utilisés pour établir des liaisons simples entre l'atome de soufre et les deux atomes d'oxygène, six autres doublets sont utilisés pour compléter l'octet des atomes d'oxygène terminaux, le doublet restant est placé sur l'atome de soufre.

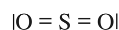


Dans cette formule, un nombre important de charges formelles intervient et l'atome de soufre ne respecte pas la règle de l'octet.

Aussi, peut-on envisager la formation d'une liaison double entre l'atome de soufre et un des atomes d'oxygène qui conduit à deux formules mésomères équivalentes :

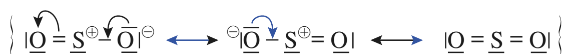


La règle de l'octet est respectée pour tous les atomes dans ces formules. Cependant, elles font encore intervenir des charges formelles. Pour les minimiser, on peut envisager la formule(**) :



(**) Le soufre qui appartient à la troisième période de la classification peut être entouré de plus de huit électrons.

Les trois dernières formules sont celles qui contribuent le plus à la description de la structure électronique réelle de la molécule de dioxyde de soufre, avec une contribution importante de la dernière :



La représentation de l'hybride de résonance s'en déduit : |O̲ – S̲ – O̲| (charges partielles : – 1/2, + 1, – 1/2)

APPLICATION 3

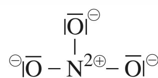
Structure électronique de l'ion nitrate

Déterminer les principales formules mésomères de l'ion nitrate NO_3^-. *En déduire l'hybride de résonance correspondant.* $Z(N) = 7$; $Z(O) = 8$.

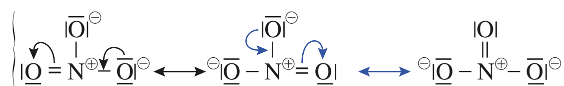
Établissons les configurations électroniques des atomes d'azote et d'oxygène dans leur état fondamental : N : $1s^2\,2s^2\,2p^3$ et O : $1s^2\,2s^2\,2p^4$

L'atome d'azote possède cinq électrons de valence et l'atome d'oxygène six. L'ion nitrate possède donc $N_e = 5 + 3 \times 6 - (-1) = 24$ électrons de valence. Il met donc en jeu $D = 12$ doublets d'électrons.

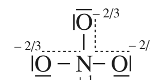
Trois doublets sont utilisés pour établir des liaisons simples entre l'atome d'azote et les trois atomes d'oxygène, neuf autres doublets sont utilisés pour compléter l'octet des atomes d'oxygène terminaux.



Dans cette formule, un nombre important de charges formelles intervient et l'atome d'azote ne respecte pas la règle de l'octet. Aussi, peut-on envisager la formation d'une liaison double entre l'atome d'azote et un des atomes d'oxygène qui conduit à trois formules mésomères équivalentes :



La règle de l'octet est respectée pour tous les atomes dans ces formules. On ne peut pas diminuer plus les charges formelles car l'azote et l'oxygène appartiennent à la seconde période et ne peuvent pas enfreindre la règle de l'octet.
Ce sont ces trois dernières formules qui contribuent le plus à la description de la structure électronique réelle de l'ion nitrate.
L'hybride de résonance s'en déduit :



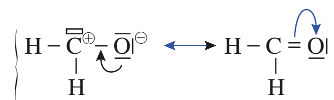
Pour s'entraîner : **ex. 5, 6, 7 et 8**

2.4 • Notion de liaison délocalisée

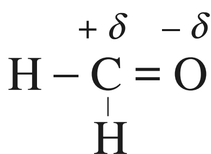
■ Déterminons les représentations de Lewis possibles pour le méthanal H_2CO et l'ion méthanoate, ou formiate, HCO_2^-.

• Pour le méthanal : $N_e = 2 \times 1 + 4 + 6 = 12$, soit $D = 6$.

On obtient alors les deux formules mésomères suivantes :



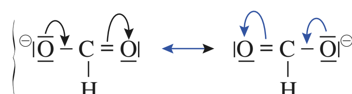
La seconde formule (pas de charge formelle et un octet d'électrons pour C et O) est celle qui contribue le plus à la description de la structure électronique réelle du méthanal ; la première traduit la polarisation de la liaison CO. Ces deux formules diffèrent par le positionnement d'un doublet d'électrons. Cependant, ce doublet reste localisé au niveau du carbone et de l'oxygène (*doc.* 16).

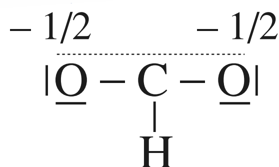


Doc. 16 Dans le méthanal, le doublet π est localisé.

• Pour l'ion formiate : $N_e = 1 + 4 + 2 \times 6 - (-1) = 18$, soit $D = 9$.

On obtient alors les deux formules mésomères suivantes :





Doc. 17 Hybride de résonance de l'ion formiate. Les pointillés traduisent la délocalisation des deux doublets.

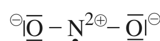
Ces deux formes sont équivalentes. Elles diffèrent par le positionnement de deux doublets d'électrons au niveau de trois atomes : on dit que les deux doublets sont **délocalisés** sur ces trois atomes ou encore que le doublet π de la double liaison est **délocalisé** (*doc.* 17).

Ces résultats sont en accord avec la longueur des liaisons carbone-oxygène dans ces deux édifices : 120 pm pour la double liaison CO du méthanal et 127 pm pour les deux liaisons de l'ion formiate qui sont intermédiaires entre une simple liaison C–O (140 pm) et une double liaison C=O (120 pm).

■ Considérons le cas du dioxyde d'azote NO_2

Avec un nombre d'électrons de valence $N_e = 5 + 2 \times 6 = 17$, nous devons répartir huit doublets et un électron célibataire.

Deux doublets sont utilisés pour établir des liaisons simples entre l'atome d'azote et les deux atomes d'oxygène. Les six autres doublets permettent de compléter l'octet des deux atomes d'oxygène et l'électron célibataire est placé sur l'azote :



Cette formule présente de nombreuses charges formelles qui peuvent être minimisées en envisageant une double liaison entre l'atome d'azote et un atome d'oxygène :



La règle de l'octet y est vérifiée pour l'atome le plus électronégatif ; ces formules présentent des charges formelles en accord avec les électronégativités des éléments mis en jeu.

On peut aussi envisager de placer l'électron célibataire sur un des deux atomes d'oxygène :



Les formules (III) et (IV) ne présentent pas de charge formelle.

(I), (II), (III) et (IV) constituent les principales formules mésomères du dioxyde d'azote(*).

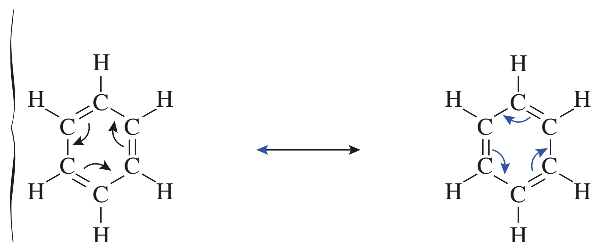
(*) Les formules (I) et (II) sont très utiles pour expliquer la dimérisation de NO_2 en N_2O_4 par établissement d'une liaison covalente simple entre les deux atomes d'azote.

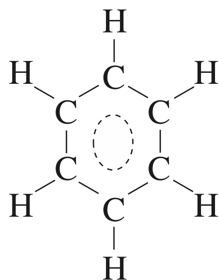
■ La chimie présente ainsi de nombreux exemples de composés à liaisons délocalisées. Le benzène C_6H_6 est l'un des plus célèbres en chimie organique.

La molécule de benzène est cyclique et plane. Les centres des six atomes de carbone sont situés aux sommets d'un hexagone régulier : les six liaisons carbone-carbone sont identiques et leur longueur, 139 pm, est intermédiaire entre la longueur d'une simple liaison C–C, 154 pm, et celle d'une double liaison C=C, 134 pm.

Avec un nombre d'électrons de valence égal à $N_e = 6 \times 4 + 6 \times 1 = 30$, soit un nombre de doublets à placer de $D = 15$, nous pouvons établir deux formules mésomères appelées *formules de Kékulé*.

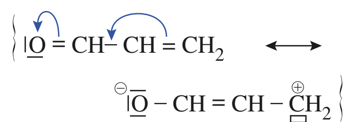
Le benzène a été découvert par le physicien et chimiste M. Faraday en 1825. C'est le chimiste allemand A. Von Kékulé qui a proposé en 1865 les deux formes ci-contre pour expliquer les propriétés du benzène.





Doc. 18 Hybride de résonance du benzène : les deux formules de Kékulé contribuent de manière identique à la description de la structure électronique du benzène.

(*) Dans le propénal, les deux doubles liaisons sont également conjuguées :



Le passage d'une formule à l'autre se fait en « basculant » une double liaison autour d'un sommet du cycle ; il entraîne le basculement des deux autres doubles liaisons : ces doubles liaisons sont dites *conjuguées*(*).

L'hybride de résonance représenté dans le *document* 18 traduit la délocalisation de trois doublets d'électrons sur les six atomes de carbone du cycle : les trois doublets π sont délocalisés sur l'ensemble du cycle. Cette délocalisation étendue dans un cycle confère à la molécule de benzène une grande stabilité.

APPLICATION 4

Structure électronique de l'aniline

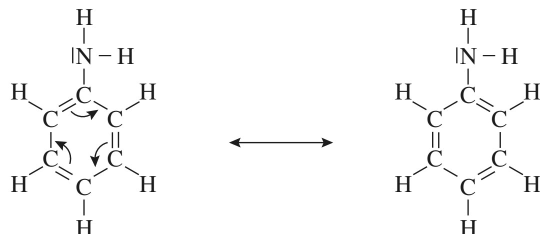
1) *Écrire les principales formules mésomères de l'aniline* $C_6H_5NH_2$.

2) *En déduire la structure de l'hybride de résonance correspondant.*

1) Déterminons le nombre d'électrons de valence :

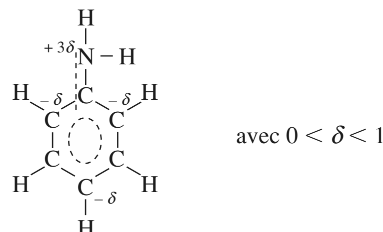
$N_e = 6 \times 4 + 5 \times 1 + 5 + 2 \times 1 = 36$, $D = 18$.

Nous pouvons tout d'abord établir deux formules mésomères ne présentant pas de charge formelle :



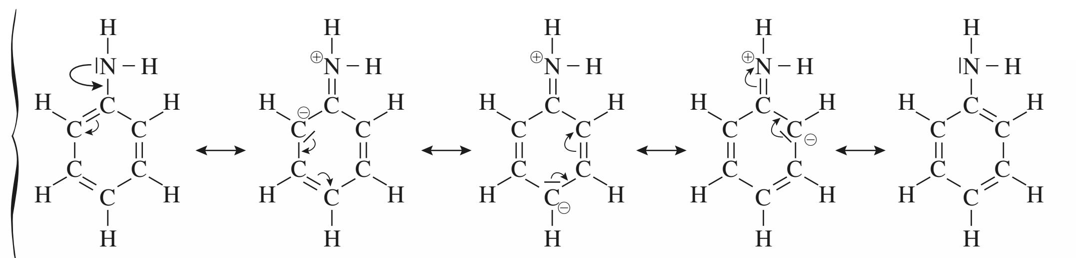
Cependant, le doublet libre de l'atome d'azote est situé à une liaison simple d'un doublet π. On peut donc envisager une délocalisation électronique plus étendue et établir trois autres formules mésomères qui contribuent moins à la description de la structure que les deux premières. En effet, bien que respectant la règle de l'octet, elles font apparaître des charges formelles qui, de plus, ne sont pas en accord avec les électronégativités comparées de l'azote et du carbone (*doc.* 19).

2) L'hybride de résonance correspondant à l'ensemble de ces formules s'écrit :



avec $0 < \delta < 1$

La présence des charges partielles sur l'azote et certains atomes de carbone est due à la contribution faible mais réelle des trois formules intermédiaires. Quatre doublets d'électrons (trois doublets π et un doublet non liant) sont ici délocalisés sur sept atomes.



Doc. 19 Formules mésomères envisageables de l'aniline $C_6H_5NH_2$.

Pour s'entraîner : ex. 9

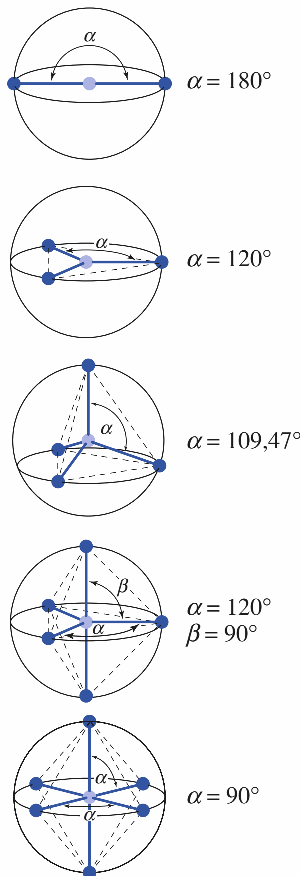
(*) Ce sigle, issu de la terminologie anglaise : *Valence Shell Electronic Pair Repulsions,* constitue le nom classique d'une théorie qui, en langue française, s'appelle théorie R.P.E.C.V.

3 Géométrie des édifices polyatomiques

La formule brute d'un corps donne son atomicité, c'est-à-dire le nombre d'atomes qu'il comporte. Si sa connaissance constitue une condition nécessaire, elle est loin d'être suffisante pour en prévoir les propriétés, dont beaucoup découlent directement de la géométrie des molécules.

C'est ainsi que les molécules d'oxyde et de sulfure d'hydrogène, H_2O et H_2S, sont coudées et constituent, à l'état liquide, d'excellents solvants des produits ioniques, tandis que leurs homologues, dioxyde et disulfure de carbone CO_2 et CS_2 , sont linéaires et servent de solvants pour des molécules covalentes.

La géométrie d'un édifice polyatomique, c'est-à-dire la disposition de ses atomes dans l'espace, peut être déterminée expérimentalement, par diffraction des rayons X par exemple. **La méthode V.S.E.P.R.(*), basée sur la répulsion des paires électroniques de la couche de valence,** en permet une prévision qualitative.



Doc. 20 Orientation dans l'espace des paires électroniques qui entourent l'atome central A. Parmi les doublets, certains servent à former des liaisons simples ou multiples avec les atomes X, d'autres pouvant rester non liants sous forme de paires libres.

3.1 • Méthode V.S.E.P.R.

Partant de l'idée, émise par N. Sidgwick et H. Powel, que les paires d'électrons de valence d'un atome se repoussent mutuellement, R.J. Gillespie a établi les règles qui prévoient l'orientation des liaisons autour d'un atome, appelé pour la circonstance *atome central*, d'une molécule ou d'un ion.

R.J. Gillespie postule que, pour les espèces ne comportant pas de liaisons multiples, en première approximation :

Toutes les *paires d'électrons liantes et libres* se trouvent statistiquement à la même distance du noyau, comme s'ils se plaçaient à la surface d'une sphère dont le noyau occuperait le centre. Ces doublets se repoussent mutuellement et se localisent, dans des positions qui *minimisent les répulsions électroniques*. Ils sont alors le plus éloignés possible les uns des autres.

Pour des raisons de symétrie, les doublets de la couche externe de l'atome central forment alors des figures géométriques régulières inscrites selon les cas, soit dans un cercle pour les espèces planes, soit dans une sphère pour les autres (*doc.* 20).

Pour les espèces comportant des liaisons multiples, R.J. Gillespie considère qu'une liaison multiple se comporte, en première approximation, comme une liaison simple, il suffit donc de connaître le nombre total d'atomes liés à l'atome central quelle que soit la nature de ces liaisons.

R.J. Gillespie est un chimiste anglais, né en 1924, qui a développé les superacides, étudié la géométrie des édifices polyatomiques, travaillé sur les cations polyatomiques des éléments non métalliques,…

Dans ces conditions, la formulation V.S.E.P.R. du composé au niveau de l'atome central *A* s'exprime ainsi par une expression du type(**) :

$$AX_mE_n$$

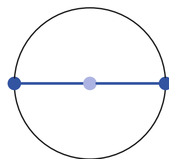
où *m* indique le *nombre d'atomes X* auxquels est lié l'atome central *A* et *n* celui des *entités non liantes E* (doublets libres ou électron célibataire) qu'il possède en propre.

(**) Afin de distinguer la formule chimique d'une molécule AX_m de formulation V.S.E.P.R., AX_mE_n, cette dernière doit toujours comporter le coefficient de *E*, même s'il est nul.

Il est donc nécessaire d'avoir établi la représentation de Lewis d'un édifice avant de rechercher la formulation V.S.E.P.R. au niveau d'un de ses atomes.

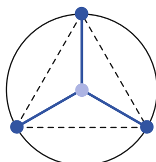
Le *document* 21, donne les géométries que l'on peut prévoir, en première approximation, selon la formulation V.S.E.P.R. La position des doublets libres *E*, représentés par un fuseau, est bien déterminée ; elle sera justifiée au paragraphe suivant. Ces géométries sont regroupées selon la somme $m + n$ provenant de la formule AX_mE_n.

■ $m + n = 2$

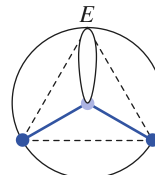


AX_2E_0 : l'édifice est linéaire ; **Be**H_2, CO_2, HCN,…

■ **$m + n = 3$:** doublets d'électrons pointant vers les sommets d'un triangle

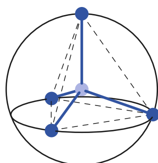


AX_3E_0 : l'édifice triangulaire ;
AlCl_3, NO_3^-, SO_3,…

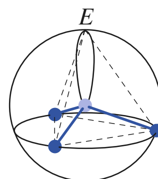


AX_2E_1 : édifice coudé ;
SnCl_2, O_3, SO_2,…

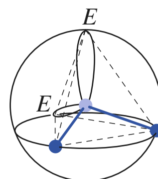
■ **$m + n = 4$:** doublets d'électrons pointant vers les sommets d'un tétraèdre



AX_4E_0 : édifice tétraédrique ;
CH_4, SO_4^{2-}, $OPCl_3$,…

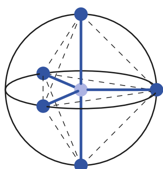


AX_3E_1 : édifice pyramidal
à base triangulaire ;
NH_3, $OSCl_2$,…

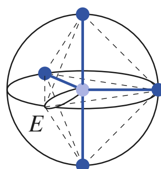


AX_2E_2 : édifice coudé ;
H_2O, SCl_2, ClO_2^-,…

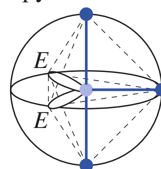
■ **$m + n = 5$:** doublets d'électrons pointant vers les sommets d'une bipyramide à base triangulaire



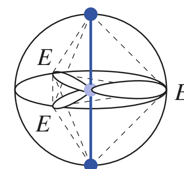
AX_5E_0 : édifice bipyramidal
à base triangulaire
PCl_5, SOF_4,…



AX_4E_1 : édifice tétraédrique
irrégulier en papillon
SF_4, XeF_2O_2,…

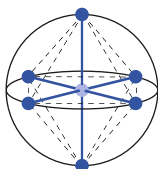


AX_3E_2 : édifice en T ;
ClF_3,…

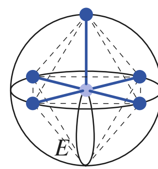


AX_2E_3 : édifice
linéaire ;
I_3^-,…

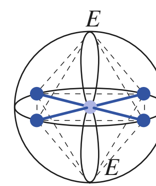
■ **$m + n = 6$:** doublets d'électrons pointant vers les sommets d'un octaèdre



AX_6E_0 : édifice octaédrique ;
SF_6, PCl_6^-, IF_5O,…



AX_5E_1 : édifice pyramidal
à base carrée, BrF_5, XeF_4O,…



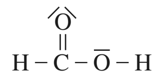
AX_4E_2 : édifice carré ;
BrF_4^-, XeF_4,…

Doc. 21 Formules V.S.E.P.R., géométries correspondantes et exemples. Les atomes centraux sont représentés en gras. Les formules des édifices polyatomiques ne mettant en jeu que des liaisons simples sont écrites en noir et celles comportant au moins une liaison multiple sont écrites en bleu.

Ainsi, considérons trois édifices dont la représentation de Lewis a été établie au *paragraphe* 1.4. :

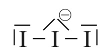
• l'*acide hypochloreux* HOCl de représentation de Lewis : H – O – Cl
a pour formule V.S.E.P.R., au niveau de l'atome d'oxygène central, AX_2E_2 : l'édifice est donc coudé ;

• l'*acide méthanoïque* de représentation de Lewis :



a pour formule V.S.E.P.R, au niveau de l'atome de carbone central, AX_3E_0 : l'édifice est donc triangulaire ;

• l'*ion triiodure* de représentation de Lewis :



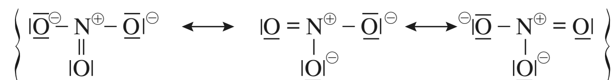
a pour formule V.S.E.P.R., au niveau de l'atome d'iode central, AX_2E_3 : l'édifice est linéaire.

Pour s'entraîner : ex. 10 et 11

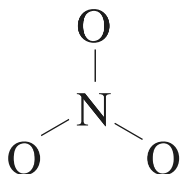
3.2 • Existence de formules mésomères

Lorsque la structure électronique réelle d'une molécule doit être décrite à l'aide de plusieurs formules mésomères, deux cas peuvent se présenter selon que les formules mésomères sont équivalentes et conduisent, ou ne conduisent pas, à une même géométrie.

■ Considérons l'ion nitrate NO_3^-. Dans l'*application* 3, nous avons établi trois formules mésomères pour cet ion :



Ces trois formules mésomères sont ici équivalentes et chacune d'entre elles correspond à la même géométrie au niveau de l'atome d'azote puisque leur formulation V.S.E.P.R. y est identique, AX_3E_0 : l'ion nitrate est donc triangulaire (*doc.* 22).

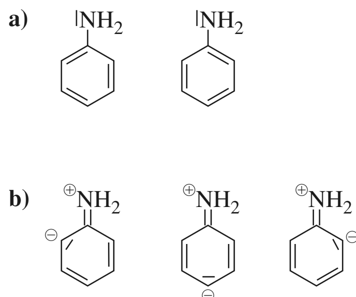


Doc. 22 Les trois atomes d'oxygène de l'ion nitrate sont situés aux sommets d'un triangle équilatéral.

■ Considérons à présent l'aniline dont les formules mésomères ont été établies dans l'*application* 4.

Les deux formules principales, qui ne font pas apparaître de charges formelles, correspondent au niveau de l'azote à une formulation V.S.E.P.R. AX_3E_1 qui permettrait de prévoir une géométrie tétraédrique (*doc.* 23 a). En, revanche, les trois formules qui font apparaître des charges formelles correspondent au niveau de l'azote à une formulation V.S.E.P.R. AX_3E_0 qui permet de prévoir une géométrie plane triangulaire (doc. 23 b).

L'expérience montre que la structure géométrique réelle est intermédiaire entre ces deux géométries. Les formules moins contributives peuvent donc, malgré tout, avoir une incidence sur la géométrie.



Doc. 23 **a)** Les deux formules mésomères principales de l'aniline ; **b)** Les trois autres formules mésomères moins contributives.

Lorsque les formules mésomères ne sont pas équivalentes, on raisonne généralement sur les formules mésomères principales (les plus contributives).

Pour s'entraîner : ex. 12

3.3 • Modification des angles de liaison

Les paires électroniques autour de l'atome central ne sont pas toujours absolument équivalentes.

3.3.1. Influence des doublets libres

Les répulsions électroniques diffèrent selon les doublets mis en jeu.

Du fait de l'**attraction** exercée par le noyau de l'atome X, une paire liante est toujours plus éloignée de l'atome central qu'une paire libre (ou non liante). Les interactions électroniques, toujours répulsives, seront alors plus importantes entre deux doublets libres qu'entre deux doublets liants ; l'interaction entre une paire libre et un doublet liant sera intermédiaire entre les deux. De sorte que :

Les interactions répulsives se classent ainsi :
répulsion non liant / non liant > répulsion non liant / liant > répulsion liant / liant

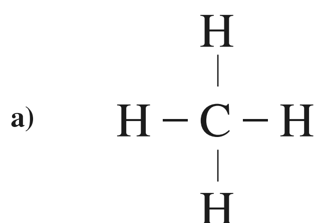
C'est pour cette raison que :

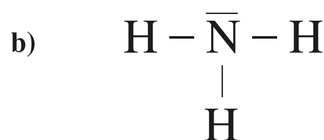
• dans les structures de formulation V.S.E.P.R., AX_4E_1, AX_3E_2 et AX_2E_3, les doublets libres se placent dans les positions de la base triangulaire où ils sont le plus éloignés des autres doublets présents ;

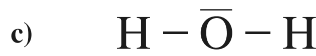
• dans les structures de formule AX_4E_2, ils se placent le plus éloignés possible l'un de l'autre.

Dans la pratique, la **présence d'un doublet libre** entraîne une **déformation des angles.**

Un doublet libre E provoque l'ouverture des angles $E - A - X$ et la diminution des angles de liaison $X - A - X$.

a) 

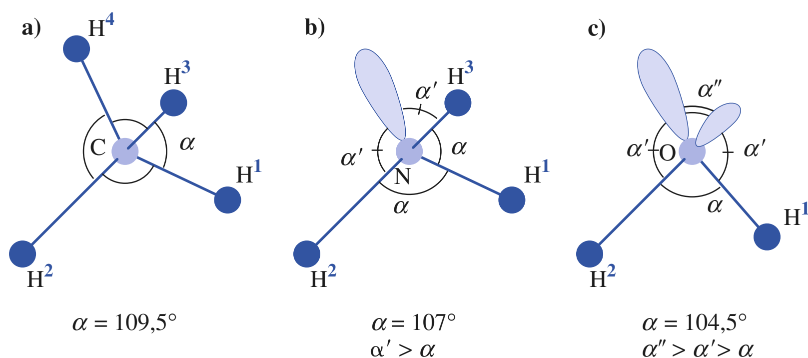
b) 

c) 

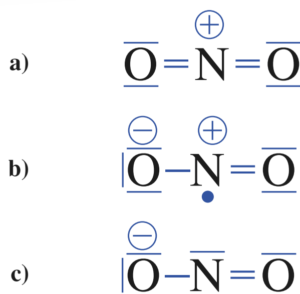
Doc. 24 Représentation de Lewis des molécules de méthane (**a**), d'ammoniac (**b**) et d'eau (**c**).

Étudions les angles de liaison dans les molécules CH_4, NH_3 et OH_2 (*doc.* 24).

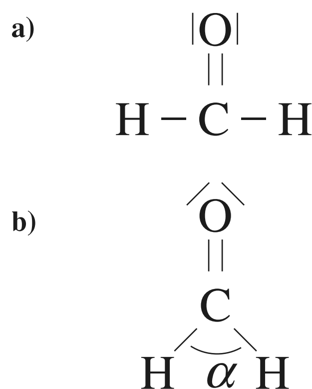
Les trois molécules CH_4, NH_3 et OH_2, de formulations V.S.E.P.R. respectives AX_4E_0, AX_3E_1 et AX_2E_2, ont toutes une valeur $(m + n) = 4$: elles relèvent donc toutes d'une répartition tétraédrique des doublets autour de l'atome central. L'augmentation des répulsions dues aux paires libres entraîne une réduction de l'angle H – A – H (*doc.* 25).



Doc. 25 Géométrie des molécules : **a)** CH_4 ; **b)** NH_3 ; **c)** OH_2.



Doc. 26 Dérivés oxygénés de l'azote : **a)** NO_2^+ ; **b)** NO_2 ; **c)** NO_2^-.



Doc. 27 **a)** Représentation de Lewis du méthanal.
b) Structure géométrique du méthanal : α = 116°.

3.3.2. Présence d'un électron célibataire

Lorsque la représentation de Lewis d'une molécule fait apparaître un électron célibataire, il est compté, en première approximation, comme un doublet libre d'électrons. Dans la pratique, la présence d'un électron célibataire entraîne une modification des angles.

Un électron célibataire est moins répulsif qu'un doublet

Considérons le *dioxyde d'azote* NO_2 *et ses ions dérivés* NO_2^+ et NO_2^- dont les représentations de Lewis sont données au *document* 26.

• L'ion nitronium NO_2^+ a une formulation V.S.E.P.R. de type AX_2E_0. Cet ion présente une structure linéaire parfaite, avec un angle O – N – O de $\alpha = 180°$ (*doc.* 26 a).

• La molécule NO_2 (*doc.* 26 b) et l'ion nitrite NO_2^- (*doc.* 26 c) ont tous deux une formulation V.S.E.P.R. de type AX_2E_1, correspondant à un angle O – N – O théorique de $\alpha = 120°$.

Le doublet libre sur l'atome d'azote dans NO_2^- est plus répulsif que l'unique électron sur l'azote dans NO_2. L'angle O – N – O est donc plus petit dans NO_2^- que dans NO_2 : 115° contre 134°.

3.3.3. Influence des liaisons multiples

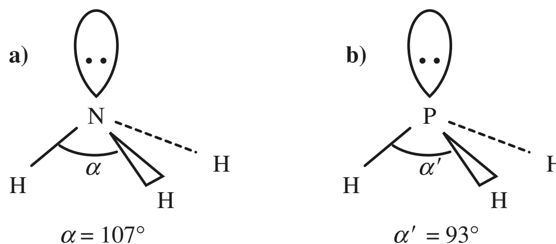
Les liaisons multiples, constituées d'au moins deux doublets d'électrons, sont plus répulsives que les liaisons simples et sont responsables de la modification des angles de liaison au niveau des atomes concernés.

Ainsi, pour la molécule de méthanal (*doc.* 27 a), de formulation V.S.E.P.R. AX_3E_0 au niveau de l'atome de carbone, on prévoit une géométrie triangulaire et des angles de liaison égaux à 120°. La présence de la double liaison entraîne un resserrement de l'angle HCH qui vaut effectivement 116° (*doc.* 27 b).

3.3.4. Influence de l'électronégativité

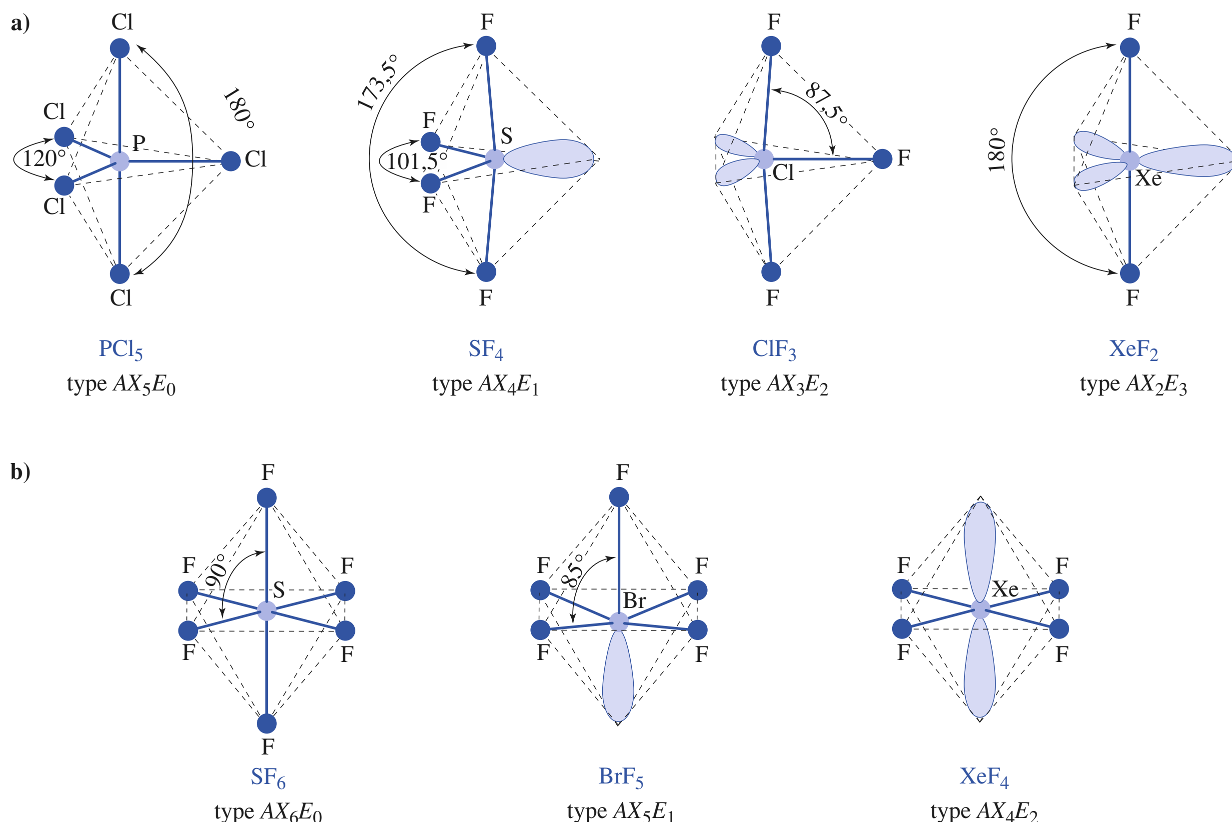
Plus un atome est électronégatif, plus il a tendance à attirer vers lui les doublets liants qu'il partage.

Ainsi, si l'atome central est plus électronégatif que les atomes auxquels il est lié, les doublets liants correspondants seront plus proches de lui ; ils vont s'écarter les uns des autres pour minimiser leurs répulsions : les angles entre les liaisons correspondantes augmentent (*doc.* 28).



■ En résumé, les **règles de Gillespie** permettent de **déterminer la forme** de la molécule, **mais**, compte tenu des approximations sur lesquelles elles reposent, elles ne permettent en revanche **pas** de préciser les **valeurs exactes des angles** de liaison qui sont fournies par des déterminations expérimentales. Elles prévoient néanmoins l'**évolution relative** des angles $X - A - X$ au sein d'une série de composés voisins.

Le *document* 29, ci-dessous, présente, à titre d'exemple, les valeurs réelles des angles observés dans quelques molécules gazeuses d'halogénures AX_m à structure bipyramidale (*doc*. 29 a) ou octaédrique (*doc*. 29 b).



Doc. 29 Angles de liaison dans quelques molécules gazeuses d'halogénures d'éléments du bloc p à structures : **a)** bipyramidale ; **b)** octaédrique.

***Pour s'entraîner :* ex. 15**

3.4 • Polarité des molécules

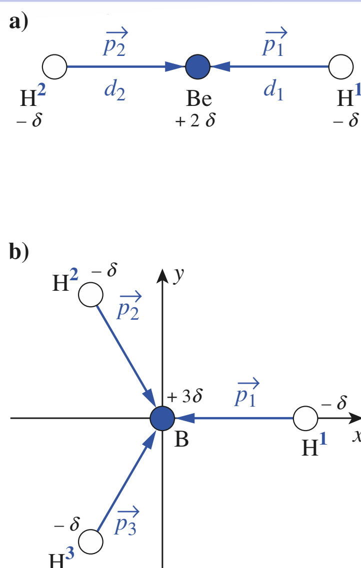
De nombreuses molécules possèdent un moment dipolaire et sont dites **polaires**. Celles qui ne possèdent pas de moment dipolaire sont dites **apolaires**.

Nous avons vu au *paragraphe* 1.5.3. qu'une liaison $A - B$ présente un caractère ionique partiel, caractérisé par la valeur du moment dipolaire $\vec{p}$, lorsque les deux atomes ont des électronégativités différentes. Cette propriété existe évidemment pour toutes les m liaisons d'une molécule AX_m. Le moment dipolaire de la molécule est donné, en première approximation, par la somme de tous les moments individuels $\vec{p_i}$(*) :

$$\vec{p}\,(AX_m) = \sum_{i=1}^{m} \vec{p_i}$$

Le moment dipolaire étant une grandeur vectorielle, cette somme peut, selon la géométrie de la molécule, être nulle ou non. Pour interpréter le caractère polaire ou apolaire d'une molécule, il est donc nécessaire de connaître sa géométrie.

(*) La présence de doublets libres sur certains atomes doit, pour un calcul complet, également être prise en compte.



Doc. 30 Les molécules BeH_2 (**a**) et BH_3 (**b**) sont apolaires. Le barycentre de leurs charges négatives est confondu avec le barycentre de leurs charges positives.

3.4.1. Molécules apolaires

Dans une molécule apolaire, le barycentre des charges positives est confondu avec le barycentre des charges négatives. Les molécules homonucléaires diatomiques X_2 sont apolaires puisque la liaison $X - X$ associant deux atomes identiques n'est pas polarisée.
Les molécules AX_m symétriques sont également apolaires : nous allons le montrer sur deux exemples, celui de la molécule linéaire BeH_2 (*doc.* 30 a) et celui de la molécule triangulaire BH_3 (*doc.* 30 b) :

■ L'hydrogène est plus électronégatif que le béryllium (χ (H) = 2,20, χ (Be) = 1,57). Dans BeH_2, les deux liaisons sont polarisées, chaque hydrogène ayant pour charge électrique $q_H = -\delta e$. La liaison Be – H^1 se caractérise alors par le moment dipolaire $\vec{p_1}$, orienté dans le sens $H^1 \longrightarrow$ Be. Il en est de même pour le moment dipolaire $\vec{p_2}$ de la liaison Be – H^2. Ces deux vecteurs, de module $p_i = \delta e . d_i$ sont opposés. Le moment résultant $\vec{p} = \vec{p_1} + \vec{p_2}$ est donc nul et la molécule apolaire.

■ L'hydrogène est aussi plus électronégatif que le bore (χ (B) = 2,04). Dans BH_3, chacune des trois liaisons B – H^i se définit alors par son moment dipolaire $\vec{p_i}$, orienté dans le sens $H^i \longrightarrow$ B. La molécule BH_3 étant plane et tous ses angles étant de 120°, il est facile de conclure que : $\vec{p} = \vec{p_1} + \vec{p_2} + \vec{p_3} = \vec{0}$.

3.4.2. Molécules polaires

Dans de nombreux cas, les molécules présentent en revanche un moment dipolaire permanent qui traduit le fait que le barycentre des charges positives et celui des charges négatives ne sont plus confondus.

■ C'est le cas, par exemple, de la molécule d'eau avec une distance internucléaire d_{OH} de 95,7 pm et un angle H – O – H de 104,5° et pour laquelle un moment dipolaire permanent de module p = 1,85 D a été mesuré à l'état vapeur.

Le moment dipolaire expérimental traduit la contribution de tous les moments dipolaires individuels, soit la somme de quatre termes, deux correspondant à la contribution de chaque liaison O–H et les deux autres à celles des doublets libres.

L'hydrogène est le moins électronégatif des deux éléments (χ (O) = 3,44), la polarisation des liaisons O – H intervient cette fois dans le sens O $\longrightarrow$ H^i. Dans le référentiel visualisé sur le *document* 31, le moment dipolaire résultant est alors : $\vec{p} = \vec{p_1} + \vec{p_2}$. Ses composantes ont donc pour valeurs :

$$p_x = p_{1x} + p_{2x} = p_1 \cos\frac{\alpha}{2} + p_2 \cos\frac{\alpha}{2} = 2\, p_1 \cos\frac{\alpha}{2}$$

$$p_y = p_{1y} + p_{2y} = p_1 \sin\frac{\alpha}{2} - p_2 \sin\frac{\alpha}{2} = 0$$

Le moment dipolaire est donc porté par la bissectrice de l'angle H – O – H.

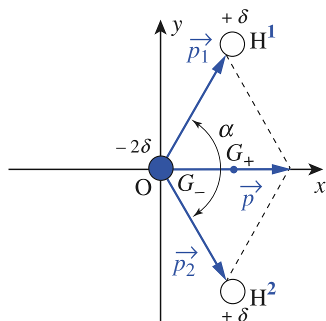
Compte tenu des caractéristiques géométriques de cette molécule, il vient alors :

$$p_1 = \frac{1,85}{2\,.\cos\,52,25} = 1,51\ \text{D}$$

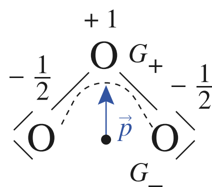
valeur à comparer au moment dipolaire théorique p_{th} de la liaison O – H supposée totalement ionique :

$$p_{th} = \frac{95,7\,.\,10^{-12}\,.\,1,60\,.\,10^{-19}}{3,33\,.\,10^{-30}} = 4,60\ \text{D}$$

ce qui correspond à un pourcentage ionique I_{H-O} = 32,8 % pour la liaison hydrogène-oxygène.



Doc. 31 Moment dipolaire de la molécule d'eau. Le barycentre G_- des charges négatives, confondu avec le centre de l'atome d'oxygène, est distinct de celui des charges positives G_+.



Doc. 32 Représentation de l'hybride de résonance de la molécule d'ozone (*cf.* § 2.1.). La molécule d'ozone est polaire.

Une autre méthode de calcul, liée à la différence des électronégativités des deux éléments, conduit pour sa part à $I_{H-O} = 31{,}9\ \%$, confirmant ainsi le calcul fait à partir des moments dipolaires.

■ Lorsque plusieurs formules mésomères décrivent la structure d'une molécule, les charges partielles éventuelles de l'hybride de résonance permettent de déterminer le barycentre des charges positives G_+ et celui des charges négatives G_-, si on connaît la géométrie de l'édifice. S'ils ne sont pas confondus, l'édifice est polaire et l'orientation du moment dipolaire se déduit de celle du vecteur $\overrightarrow{G_-G_+}$ (*doc.* 32).

***Pour s'entraîner :* ex. 16 et 17**

CQFR

Modèle de lewis

I – Définitions

• ***Liaison covalente***

Paire(s) électronique(s) associant deux atomes par la mise en commun d'électrons de valence pouvant provenir des deux atomes ou d'un seul.

• ***Règle de l'octet***

Les atomes d'une molécule partagent autant de doublets d'électrons qu'il leur est nécessaire pour la réalisation de leurs octets (seul H se limite à un doublet).
Le nombre x de liaisons covalentes, ou valence, que peut former un atome dépend directement du nombre N_v de ses électrons de valence ; pour $N_v \geqslant 4$:

$$x = 8 - N_v$$

Les atomes de la seconde période, et en particulier ceux de carbone C, azote N, oxygène O et fluor F ne peuvent pas être entourés de plus de huit électrons.

• ***Règle des dix-huit électrons***

À partir de la 4[e] période ($Z > 18$), un élément tend à constituer des doublets covalents en nombre tel qu'ils confèrent dix-huit électrons à sa couche de valence.

II – Espèces à liaisons localisées

• ***Représentation de Lewis***

Écriture symbolique nécessitant la série d'étapes suivantes :

– décompte de l'ensemble N_e des électrons de valence de l'espèce considérée ;

– assemblage des symboles chimiques des atomes en s'aidant éventuellement des propriétés chimiques connues ;

– formation de liaisons simples entre atomes centraux et chacun de leurs voisins ;

– obtention de l'octet de chaque atome externe par apport de doublets ;

– attribution de tous les doublets restants (et de l'électron célibataire quand N_e est impair) aux atomes centraux en commençant par ceux qui engagent le moins de liaisons ;

– formation de liaisons multiples si les atomes centraux n'ont pas tous leur octet ;

– détermination du nombre de charge formelle de chaque atome en vérifiant que leur somme correspond au nombre de charge électrique de l'espèce.

• ***Charges formelles***

Résultat de la comparaison du nombre d'électrons de valence attribués à un atome dans l'édifice considéré N_a au nombre réel N_v d'électrons de valence de cet atome : $z_F = N_v - N_a$, où N_a se détermine en considérant que toute paire de liaison se partage équitablement entre les deux atomes qu'elle lie, les électrons d'un doublet libre appartenant en propre à l'atome sur lequel il est localisé.

La somme des charges formelles des atomes constituant l'espèce chimique considérée est toujours égale à la charge électrique globale de celle-ci :

$$\sum z_F = 0 \quad \text{pour une molécule}$$

$$\sum z_F = z \quad \text{pour un ion de charge } q = z \cdot e$$

III – Espèces à liaisons délocalisées

• ***Principe de la mésomérie***

L'ensemble des représentations de Lewis écrites pour une espèce chimique et ne différant que par la répartition des électrons autour des noyaux, définit l'ensemble des formules mésomères. Ces représentations constituent des formules limites, ou formules mésomères.

• ***Principales formules mésomères***

Les représentations de Lewis qui décrivent le mieux les configurations les plus stables d'une molécule ou d'un ion sont celles qui vérifient la règle de l'octet pour C, N, O et F et pour lesquelles la somme des valeurs absolues des charges formelles est minimale. La (ou les) formule(s) de Lewis la (ou les) plus probable(s) est (sont) généralement celle(s) qui attribue(nt) la charge négative à l'atome le plus électronégatif et la charge positive à l'atome le moins électronégatif.

• ***Hybride de résonance***

Structure électronique réelle, d'un ion ou d'une molécule, correspondant à une moyenne pondérée de toutes les formules mésomères.

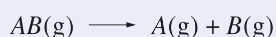
• ***Liaison covalente délocalisée***

Une double liaison est délocalisée si elle met en jeu plus de deux atomes.

IV – Caractéristiques des liaisons

• ***Énergie de liaison E, (ou de dissociation D_{AB})***

Énergie à fournir, à l'état gazeux, pour dissocier la molécule AB en deux atomes A et B et constituer ainsi deux radicaux A et B :



$$AB(\mathrm{g}) \longrightarrow A(\mathrm{g}) + B(\mathrm{g})$$

Une liaison AB est d'autant plus forte que la distance internucléaire d_{AB} est courte ; l'énergie de liaison D_{AB} est alors d'autant plus grande.

• ***Caractère acido-basique de Lewis***

Un acide de Lewis est un accepteur de doublet, une base de Lewis un donneur de doublet.

• ***Moment dipolaire***

Grandeur vectorielle traduisant la polarisation d'une liaison $A - B$, orientée du pôle – vers le pôle +, et de norme $\|\vec{p}\| = q \cdot d_{AB}$ (avec q = charge électrique transférée et d_{AB} la distance internucléaire).

$$\overset{+q}{A} \xleftarrow{\ \vec{p}\ } \overset{-q}{B} \qquad \vec{p} = q \cdot \overrightarrow{BA} \qquad \text{avec } q = \delta e \quad \text{et} \quad 0 < \delta < 1$$

Le caractère ionique, ou pourcentage ionique I_{AB}, d'une liaison $A - B$ dépend des moments dipolaires expérimental p_{exp} et théorique p_{i}, moment dipolaire obtenu dans le cadre d'une liaison purement ionique.

$$I_{AB} = \frac{p_{\mathrm{exp}}}{p_{\mathrm{i}}}$$

Géométrie des espèces polyatomiques

I – Modèle V.S.E.P.R. (Répulsion des Paires d'Électrons de la Couche de Valence)

• ***Principe***

Toutes les paires liantes et libres de la couche externe d'un atome A considéré comme central se trouvent statistiquement à la même distance du noyau de cet atome à la surface d'une sphère dont le noyau occuperait le centre. Les électrons correspondants se localisent le plus loin possible les uns des autres afin de minimiser les répulsions.

• ***En première approximation***

– Les liaisons multiples sont traitées comme des liaisons simples ;

– Un électron célibataire est traité comme un doublet libre.

• ***Formulation V.S.E.P.R.***

Écriture symbolique de type AX_mE_n qui précise les nombres m d'atomes X liés à l'atome central A et n celui de ses propres doublets ou électron célibataire.

La somme $(m + n)$ définit la géométrie de la molécule.

• ***Géométrie des édifices selon leur formulation V.S.E.P.R.*** AX_mE_n

<table>
<tr><td>m + n = 2</td><td colspan="5">AX_2E_0 linéaire</td></tr>
<tr><td>m + n = 3</td><td colspan="2">AX_3E_0 triangulaire</td><td colspan="3">AX_2E_1 coudé</td></tr>
<tr><td>m + n = 4</td><td>AX_4E_0
tétraédrique</td><td>AX_3E_1 pyramidal
à base triangulaire</td><td colspan="3">AX_2E_2 coudé</td></tr>
<tr><td>m + n = 5</td><td>AX_5E_0 bipyramidal
à base triangulaire</td><td>AX_4E_1 tétraédrique
irrégulier papillon</td><td colspan="2">AX_3E_2
en T</td><td>AX_2E_3
linéaire</td></tr>
<tr><td>m + n = 6</td><td>AX_6E_0 octaédrique</td><td colspan="2">AX_5E_1 pyramidal à base carrée</td><td colspan="2">AX_4E_2 carré</td></tr>
</table>

II – Conséquences structurales

• ***Les angles de liaison*** peuvent être modifiés et les structures géométriques prévues définies par le fait que :

• les répulsions électroniques entre doublets se classent ainsi :

non liant / non liant > non liant / liant > liant / liant

• un électron célibataire est moins répulsif qu'un doublet ;

• une liaison multiple est plus répulsive qu'une liaison simple.

Dans le cas de formules mésomères, la géométrie de l'espèce est celle de l'hybride de résonance, géométrie donnée le plus souvent par la géométrie des formules mésomères les plus contributives.

• ***Polarisation moléculaire :***

Une molécule est polaire chaque fois que les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident pas ou que la somme vectorielle des moments dipolaires des liaisons polarisées est non nulle. C'est généralement le cas lorsque A porte des ligands X et X' différents, ou des doublets libres (sauf pour les configurations AX_2E_3 et AX_4E_2).

Applications directes du cours

1 Composés moléculaires

Établir les représentations de Lewis des composés covalents suivants et préciser si l'atome central, représenté en gras, respecte la règle de l'octet :

1 • tribromure de bore **B**Br_3
2 • peroxyde d'hydrogène $H_2\mathbf{O_2}$
3 • tétrachlorure de carbone **C**Cl_4
4 • chlorure d'iode ICl
5 • hydroxylamine **N**H_2OH
6 • trichlorure d'iode **I**Cl_3
7 • nitrure d'aluminium AlN
8 • tétrafluorure de xénon **Xe**F_4 SOS
9 • phosgène $COCl_2$

SOS : L'atome de xénon a huit électrons de valence.

2 Charges formelles

Calculer les charges formelles portées par chaque atome dans les dérivés oxygénés du soufre suivants.

1 • SO_3 : $\overline{O}=S=\overline{O}$ (avec =|O| lié à S)

2 • SO_3^{2-} : $[\overline{O}=\overline{S}-\overline{O}|]^{2-}$ (avec –|O| lié à S)

3 • HSO_3^- : $[\overline{O}=\overline{S}-\overline{O}-H]^{-}$ (avec –|O| lié à S)

4 • HSO_4^- : $[\overline{O}=S-\overline{O}-H]^{-}$ (avec |O| lié à S par une double liaison au-dessus et –|O| en dessous)

3 Ions polyatomiques

Écrire la formule de Lewis des ions suivants ; leur(s) atome(s) central(aux) est(sont) représenté(s) en gras :

1 • ion phosphonium **P**H_4^+
2 • ion hypobromite **Br**O^-
3 • ion tétrahydroborate **B**H_4^-
4 • ion tétrafluoroiodonium **I**F_4^+
5 • ion peroxyde O_2^{2-}
6 • ion hydrazinium $\mathbf{N_2}H_5^+$

4 L'iodure d'hydrogène

1 • Dans quel sens la molécule d'iodure d'hydrogène HI est-elle polarisée ? Dessiner le vecteur moment dipolaire.

2 • Donner l'expression littérale de δ, caractère ionique partiel de la liaison HI.

3 • Doit-on s'attendre à une valeur plus élevée ou plus faible pour la molécule de HBr ? Justifier.

Données :
Moment dipolaire de la molécule HI : $p = 1{,}47 . 10^{-30}$ C.m.
d (H – I) = $1{,}60 . 10^{-10}$ m.
Charge élémentaire : $e = 1{,}6 . 10^{-19}$ C.

5 Mésomérie

Écrire, pour chaque ion, les formules mésomères les plus contributives à la description de sa structure réelle :

1 • perchlorate ClO_4^- **2 •** chlorate ClO_3^-
3 • nitrite NO_2^- **4 •** hydrogénophosphate HPO_4^{2-}
5 • azoture N_3^- **6 •** thiocyanate SCN^-

6 Formule de Lewis prépondérante

Compléter, si nécessaire, les formules mésomères proposées, et choisir celle qui contribue le plus à la description de l'hybride de résonance.

1 • SF_2 : **a.** $|\overline{F}-\overline{S}-\overline{F}|$ ou **b.** $\overline{F}=\overline{S}=\overline{F}$

2 • CO_2 : **a.** $\overline{O}=C=\overline{O}$ ou **b.** $|\overline{O}-C\equiv O|$

3 • $S_2O_3^{2-}$: **a.** $[\overline{S}=S=\overline{O}]^{2-}$ (avec –|O| au-dessus et –|O| en dessous de S) ou **b.** $[|\overline{S}-S=\overline{O}]^{2-}$ (avec –|O| au-dessus et –|O| en dessous de S)

7 Hybrides de résonance

Représenter l'hybride de résonance caractéristique pour chacune des espèces suivantes :

1 • SO_4^{2-} **2 •** SO_3 **3 •** NO_2^-

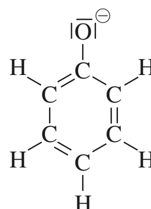
8 Protoxyde d'azote

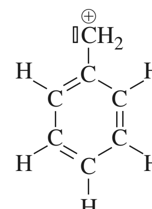
Rechercher, parmi toutes les formules de Lewis possibles, celle(s) susceptible(s) de décrire le plus correctement le protoxyde d'azote N_2O

9 *Mésomérie en chimie organique

Écrire les principales formules mésomères des espèces suivantes :

a. le butadiène : $H_2C = CH–CH = CH_2$
b. l'ion phénolate : **c.** l'ion phénylcarbonium SOS :





SOS : Un doublet π peut basculer vers la lacune électronique.

Exercices

10 Chlorures de phosphore

Le pentachlorure de phosphore existe sous forme d'ions PCl_4^+ et PCl_6^- à l'état solide, et de molécules PCl_5 à l'état gazeux.

1 • Préciser la géométrie des trois dérivés chlorés à l'aide du modèle V.S.E.P.R.

2 • Évaluer les angles de liaison Cl–P–Cl dans ces espèces.

11 *Structures moléculaires

Déterminer la géométrie des molécules et ions suivants (l'atome central est représenté en gras) :

$\mathbf{B}Cl_3$	$\mathbf{Be}F_2$	$\mathbf{Be}F_4^{2-}$	$\mathbf{Br}F_3$	$\mathbf{C}Cl_3H$	$\mathbf{C}OCl_2$
$\mathbf{C}S_2$	Cl_3^-	$\mathbf{Ga}I_3$	$\mathbf{I}ClBr^-$	$\mathbf{I}Cl_2^-$	$\mathbf{I}Cl_3$
$\mathbf{I}Cl_4^-$	$\mathbf{I}F_5$	$\mathbf{N}H_2^-$	$\mathbf{N}OBr$	$\mathbf{P}Cl_3$	$\mathbf{S}Cl_2$
$\mathbf{S}Cl_4$	$\mathbf{Xe}F_2$				

12 **Prévision de géométrie

Déterminer la géométrie des molécules et ions suivants (l'atome central est représenté en gras) :

$\mathbf{C}O_3^{2-}$	$\mathbf{Cl}O_2^-$	$\mathbf{Cl}O_3^-$	$\mathbf{Cl}O_4^-$	$\mathbf{I}F_2O_2$	I_3^+
$\mathbf{N}O_2^+$	$\mathbf{N}O_2^-$	$\mathbf{P}O_4^{3-}$	$\mathbf{Se}O_3^{2-}$	$\mathbf{Xe}F_2O_2$	$\mathbf{Xe}O_3$
$\mathbf{Xe}O_4$					

13 Le cyanure d'hydrogène

1 • a. Donner la représentation de Lewis de la molécule de cyanure d'hydrogène HCN

b. En déduire sa géométrie.

c. En supposant que la polarité de cette molécule provient essentiellement de la liaison CN, préciser l'orientation de son moment dipolaire

2 • On considère la molécule CNH

a. Donner les formules mésomères de cette molécule.

b. Cette molécule est linéaire. Quelle est la formule mésomère la plus contributive ?

14 Soufre et oxygène

1 • L'oxygène et le soufre ont pour numéros atomiques $Z(O) = 8$ et $Z(S) = 16$. Donner les configurations électroniques de ces deux atomes dans leur état fondamental.

2 • Donner la formule de Lewis de l'acide sulfurique H_2SO_4 (les quatre atomes d'oxygène sont liés à l'atome de soufre). En déduire celle des ions hydrogénosulfate HSO_4^- et sulfate SO_4^{2-}. Quelle est la structure spatiale prévue par la méthode V.S.E.P.R. pour ces édifices ?

3 • Répondre aux mêmes questions qu'en **2.** pour l'acide sulfureux H_2SO_3 et les ions hydrogénosulfite HSO_3^- et sulfite SO_3^{2-}

4 • L'ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ peut être vu comme résultant du remplacement dans l'ion sulfate d'un atome d'oxygène par un atome de soufre. Quelle est la formule de Lewis de cet ion ? Quelle est sa structure spatiale ?

15 Évolution des angles de liaison

1 • Donner la représentation de Lewis de la molécule FNO En déduire sa géométrie à l'aide de la méthode V.S.E.P.R.

2 • Expliquer l'évolution de l'angle de liaison XNO.

composé	FNO	ClNO	BrNO
angle XNO	110°	113°	117°

16 Les oxydes de soufre

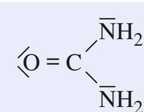
1 • Donner la structure électronique de l'oxygène et du soufre. Comparer leur électronégativité.

2 • Écrire la formule de Lewis des espèces suivantes : H_2S, SO_2, SO_3.

3 • Prévoir la géométrie de ces espèces et les représenter. Estimer les angles entre les liaisons.

4 • Pour chacune de ces molécules, discuter l'existence d'un moment dipolaire. Préciser son orientation sur un schéma.

17 L'urée



On considère la représentation de Lewis suivante de la molécule d'urée :

1 • Appliquer le modèle V.S.E.P.R. pour trouver la géométrie de l'environnement de l'atome de carbone dans la molécule.

2 • Les atomes de carbone, d'azote et d'oxygène sont-ils coplanaires ?

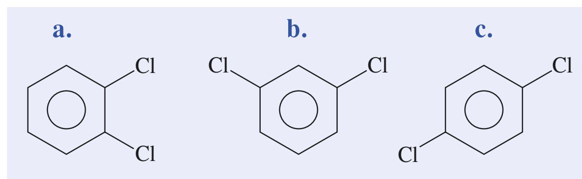
3 • La molécule d'urée est-elle polaire ?

18 Moments dipolaires

Le dichlorobenzène $C_6H_4Cl_2$ existe sous trois formes **a)**, **b)** et **c)** qui diffèrent par la position relative des deux atomes de chlore sur le cycle benzénique.

1 • Préciser le caractère polaire ou non de ces trois formes.

2 • Identifier celle qui possède le moment dipolaire le plus grand. Exprimer sa valeur en fonction du moment dipolaire *p* de la liaison C–Cl.



Utilisation des acquis

19 Quelques composés de l'iode

1 • a. Donner la représentation de Lewis de l'ion triiodure I_3^- et celui de l'ion triiodonium I_3^+ sachant que, dans ces deux représentations, l'atome central est lié à chacun de ses voisins par une liaison simple.

b. Donner la géométrie prévue par la méthode V.S.E.P.R. pour ces deux ions. Représenter ces ions dans l'espace en indiquant la direction des doublets libres éventuels.

2 • a. Donner la représentation de Lewis de l'ion iodate IO_3^- (l'atome d'iode est central). Toutes les liaisons iode-oxygène ont-elles la même longueur ? Justifier.

b. Donner la géométrie prévue par la méthode V.S.E.P.R. pour cet ion. Le représenter dans l'espace en indiquant la direction des doublets libres éventuels.

3 • a. Donner la représentation de Lewis de la molécule IBr_5 (l'atome d'iode est central).

b. Les molécules FCl_5 (l'atome de fluor est central) et $BrCl_5$ (l'atome de brome est central) peuvent-elles a priori exister ? Justifier brièvement la réponse.

20 Fluorures de bismuth

Le bismuth a pour numéro atomique $Z = 83$. Il appartient à la 6e ligne et à la 15e colonne de la classification périodique. Il donne avec le fluor deux composés de formule BiF_3 et BiF_5

1 • Préciser la configuration électronique de la couche de valence du bismuth.

2 • Montrer la compatibilité des formules des deux dérivés fluorés BiF_3 et BiF_5 avec les structures électroniques des atomes de bismuth et de fluor. Donner les représentations de Lewis et la géométrie des deux composés fluorés.

(D'après Concours Centrale-Supélec.)

21 Les oxydes d'azote

1 • Donner la formule de Lewis principale du monoxyde d'azote NO. Selon la température, il peut se dimériser en N_2O_2. Justifier la facilité de cette dimérisation et donner la formule de Lewis probable du dimère. **SOS**

2 • Donner deux formules de Lewis du dioxyde d'azote NO_2, où l'atome d'azote est central, et justifier qu'il se dimérise facilement en N_2O_4

SOS : *Compléter l'octet de l'atome le plus électronégatif.*

22 Oxoanions du manganèse

1 • Donner une représentation de Lewis prépondérante des ions permanganate MnO_4^- et manganate MnO_4^{2-}. Prévoir leur géométrie.

2 • La distance Mn–O est de 162,9 pm dans MnO_4^- et de 165,9 pm dans MnO_4^{2-}. Comment peut-on expliquer qualitativement cette différence ? **SOS**

(D'après Concours Centrale-Supélec.)

SOS : *S'intéresser au caractère plus ou moins marqué de double liaison.*

23 Composés de l'arsenic

1 • Dans la colonne du tableau périodique des éléments comprenant l'azote N, on trouve également le phosphore P, l'arsenic As et l'antimoine Sb. Les trois atomes, azote (Z(N) = 7), phosphore (Z(P)= 15) et arsenic (Z(As) = 33) présentent-ils une couche de valence isoélectronique ?

2 • Combien de liaisons covalentes peuvent être établies par ces trois éléments en imposant une charge formelle nulle pour N, P ou As ?

3 • L'arsenic peut donner deux bromures $AsBr_3$ et $AsBr_5$ Donner la représentation de Lewis de ces deux bromures. Peut-on obtenir les mêmes bromures avec l'azote et le phosphore ? Justifier.

4 • Donner une représentation spatiale de ces deux bromures en utilisant la méthode V.S.E.P.R.

5 • L'arsenic est susceptible de donner des ions arsénites AsO_3^{3-} et arséniates AsO_4^{3-}. Donner une représentation de Lewis de chacun de ces ions, sachant que chacun des atomes d'oxygène n'est lié qu'à l'atome d'arsenic.

6 • Dans chacun de ces deux ions, les liaisons As–O ont la même longueur, mais elles sont de longueur différente d'un ion à l'autre. Pourquoi ? **SOS**

7 • Donner la formule des arsénites de sodium, de calcium et d'aluminium. **SOS**

(D'après Concours Mines, Ponts.)

SOS : **6 •** *S'intéresser au caractère plus ou moins marqué de double liaison.*

7 • Un solide est électriquement neutre.

24 Le monoxyde de carbone

L'oxygène et le carbone peuvent s'associer pour former le monoxyde de carbone CO

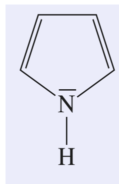
1 • Donner la formule de Lewis du monoxyde de carbone dans laquelle tous les atomes vérifient la règle de l'octet. Préciser les charges formelles.

2 • Définir la notion d'électronégativité d'un élément. La localisation des charges est-elle en accord avec les électronégativités de l'oxygène et du carbone ?

3 • On mesure un moment dipolaire $\vec{p} = \varepsilon.\overrightarrow{CO}$ où $\|\overrightarrow{CO}\| = 115$ pm et $\varepsilon = 4{,}3 \,.\, 10^{-21}$ C. Évaluer $\|\vec{p}\|$ en debye D en justifiant l'intérêt de cette unité. On rappelle que $1{,}0$ D $= 0{,}33 \,.\, 10^{-29}$ C . m.

4 • En supposant que la liaison C–O soit parfaitement ionique, évaluer le moment dipolaire théorique $\|\vec{p_i}\|$. Définir et calculer alors le pourcentage ionique de la liaison C–O sachant que la charge élémentaire est $e = 1{,}6 \,.\, 10^{-19}$ C. Faire alors le lien avec la représentation de Lewis.

25 *Pyrrole



1 • Écrire les formules mésomères limites de la molécule de pyrrole ci-contre.
En déduire une représentation délocalisée faisant apparaître les charges.

2 • Discuter de son caractère polaire en considérant la représentation de l'hybride de résonance. **SOS**

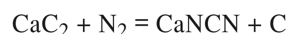
3 • Comparer ce résultat au moment dipolaire prévisible pour la molécule de tétrahydropyrrole obtenue par hydrogénation complète de la molécule de pyrrole.

4 • Discuter des capacités de protonation du pyrrole.

SOS : *Rechercher le barycentre des charges positives et celui des charges négatives.*

26 **Cyanamide

L'action du diazote sur le carbure de calcium à 1 100 °C conduit, par une réaction exothermique, à la cyanamide calcique CaNCN :



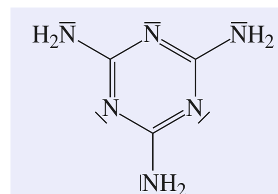
$$CaC_2 + N_2 = CaNCN + C$$

La cyanamide calcique contient l'ion cyanamide $[NCN]^{2-}$; par hydrolyse, elle conduit à la cyanamide de formule H_2NCN. Celle-ci se dimérise en solution alcaline en dicyanamide $(H_2N)_2CNCN$. L'écriture des formules précédentes suggère les atomes liés. Les structures sont acycliques.

1 • Proposer une représentation de Lewis et une géométrie prévisible pour :
a) l'ion cyanamide $[NCN]^{2-}$
b) la cyanamide H_2NCN
c) la dicyanamide $(H_2N)_2CNCN$

2 • Proposer des formes mésomères pour la dicyanamide. En déduire les conséquences sur sa géométrie.

3 • La dicyanamide peut être transformée à son tour en mélamine de formule :



a. Proposer des formules mésomères pour la mélamine.
b. Identifier, en le justifiant, les atomes coplanaires.
c. Préciser le caractère particulier cette molécule.

3 Vitesses de réaction

OBJECTIFS

- Savoir définir et déterminer les vitesses de disparition d'un réactif et de formation d'un produit, dans le cas d'un réacteur fermé de composition uniforme.
- Savoir définir la vitesse de réaction correspondante et la relier aux vitesses de disparition et de formation des différentes espèces.
- Connaître l'influence de divers facteurs cinétiques :
  – savoir définir et déterminer l'ordre d'une réaction chimique (méthodes différentielle et intégrale), la dégénerescence de l'ordre ;
  – loi empirique d'Arrhenius ; énergie d'activation.
- Savoir exprimer et intégrer la loi de vitesse correspondante pour des ordres simples. Temps de demi-réaction.

PRÉREQUIS

- Avancement d'une réaction (*cf. Term. S*).
- Vitesse de réaction ; facteurs cinétiques ; catalyse (*cf. Term. S*).
- Bilan de matière découlant d'une réaction chimique.
- Définition des nombres stœchiométriques algébriques et de l'avancement d'une réaction chimique.
- Équation d'état du gaz parfait. Loi de Beer-Lambert.

Outils mathématiques : méthodes de résolution de quelques équations différentielles.

INTRODUCTION

On pourrait penser que la composition d'un système où se déroulent des réactions chimiques est déterminée par la stabilité des différents produits pouvant se former, les produits les plus stables étant les plus abondants.

En réalité, il existe de très nombreux composés instables dans les conditions de leur environnement. Ainsi, un corps aussi dur et, en apparence, aussi solide que le diamant est instable tant vis-à-vis de son oxydation par le dioxygène de l'air que vis-à-vis de sa transformation en graphite.

La composition des systèmes est souvent régie plus par la cinétique de leur évolution que par la stabilité des produits susceptibles de se former.

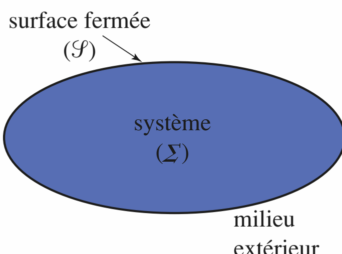
Dans ce chapitre, nous allons apprendre à analyser ***quantitativement*** *le rôle des différents facteurs cinétiques, déjà rencontrés en Terminale : concentrations des réactifs, température …*

1 Quelques définitions

1.2 • Description d'un système

Paramètres d'un système

On appelle *système* la portion de l'Univers faisant l'objet de l'étude. Le reste de l'Univers constitue *le milieu extérieur* (*doc.* 1).



Doc. 1 Système, milieu extérieur.

L'état d'un système à l'équilibre est bien déterminé par la connaissance d'un petit nombre de grandeurs *macroscopiques*, appelées *paramètres d'état*.

Exemple :

Soit un système Σ contenant les quantités n_1 du constituant B_1 , n_2 du constituant B_2, … n_i du constituant B_i , l'ensemble formant un mélange **homogène**. Les paramètres de ce système sont sa masse m, son volume V, les quantités de matière n_1, n_2, …, la température T et la pression p, considérées comme *uniformes* dans le système.

• homogène : *qui a même composition en chaque point*.
• uniforme : *qui a même valeur en chaque point*.

Paramètres intensifs et extensifs

On distingue les paramètres **intensifs** (ou *de qualité*) et les paramètres **extensifs** (ou *de quantité*) : la réunion de λ systèmes identiques laisse les paramètres intensifs inchangés tandis que les paramètres extensifs sont multipliés par λ.

Exemple :

La masse m, le volume V, les quantités de matière n_1, n_2, …sont des grandeurs extensives. La température T et la pression p sont intensives.

Le quotient de deux grandeurs extensives fournit une grandeur intensive.
La masse volumique ρ du système est par définition :

$$\rho = \frac{m}{V}$$

m et V sont extensives, mais ρ est intensive puisque :

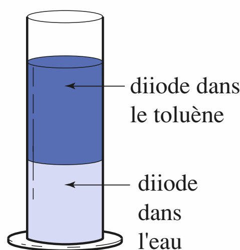
$$\frac{m}{V} = \frac{\lambda . m}{\lambda . V}$$

Phases d'un système

On appelle *phase* un système dont l'aspect macroscopique est le même en tout point ; les états physiques d'un corps pur (cristal, liquide et gaz) constituent des phases différentes. Des solides ou des liquides non miscibles correspondent également à des phases différentes.

En revanche, les gaz sont miscibles en toute proportion et un mélange de gaz constitue une phase unique.

Dans une phase, les paramètres intensifs sont soit uniformes, soit varient de manière continue, d'un point à un autre, sur tout le volume de la phase. À la traversée de la frontière entre deux phases, il existe au moins un paramètre intensif qui subit une discontinuité (*doc.* 2).



Doc. 2 Définition d'une phase.
L'éprouvette contient deux phases liquides : la phase inférieure est une solution aqueuse de diiode, la phase supérieure est une solution de diiode dans le toluène.
À la traversée de la surface de séparation, la masse volumique et la concentration en diiode sont discontinues.

Composition d'un système

• Pour décrire la composition d'une phase, les quantités n_1 , n_2 , ...,n_n , des constituant B_1 , B_2,... B_n peuvent être utilisées, mais on leur préfère des paramètres intensifs comme les fractions molaires ou les concentrations.

Soit un mélange **homogène** des constituants B_1, B_2,... B_n , occupant un volume V ; par définition :

– la fraction molaire x_i du constituant B_i est le quotient de sa quantité de matière par la quantité totale de matière de la phase :

$$x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \ldots + n_n} = \frac{n_i}{\sum_{k=1}^{k=n} n_k}$$

– la concentration molaire c_i ou $[B_i]$ de B_i est le quotient de sa quantité par le volume total V de la phase : $c_i = \dfrac{n_i}{V}$

(*) Soit un système fermé, siège de la réaction d'équation :



$$H_2 + CH_2{=}CH_2 = CH_3{-}CH_3$$

Si le mélange initial est équimolaire et la réaction totale, la quantité de matière est divisée par deux !

• Dans le cas d'une phase gazeuse, on peut également utiliser les pressions partielles.

Soit un mélange des constituants gazeux B_1 , B_2,... B_n , occupant le volume total V à la température T ; par définition :

La pression partielle p_i du constituant gazeux B_i dans le récipient est la pression qu'il exercerait sur les parois de ce récipient s'il s'y trouvait seul.

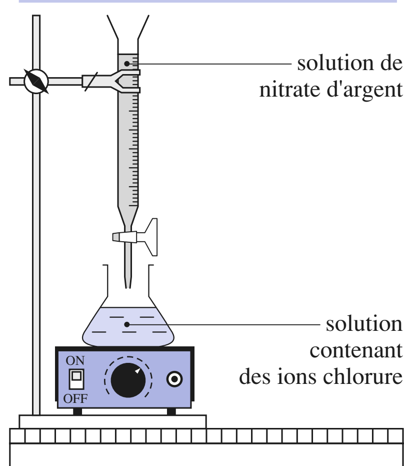
Si le gaz est décrit par l'équation d'état des gaz parfaits (c'est l'hypothèse qui sera toujours faite dans ce cours) :

$$p_i = n_i \cdot \frac{R \cdot T}{V}$$

Loi de DALTON :
Dans un mélange idéal de gaz parfaits, la pression totale est la somme des pressions partielles de tous les gaz présents :

$$p = \sum_i p_i = \left(\sum_i n_i\right) \cdot \frac{R.T}{V} \qquad (3.1)$$

Pour s'entraîner : **ex. 1, 2 et 3**



Doc. 3 L'erlenmeyer constitue un système ouvert : au cours de ce dosage par argentimétrie, la quantité totale de matière dans l'erlenmeyer varie par suite de l'ajout de la solution de réactif titrant $Ag^+ + NO_3^-$ et du fait de la réaction de titrage :



$$Ag^+ + Cl^- = AgCl$$

1.2 • Échanges d'un système avec le milieu extérieur

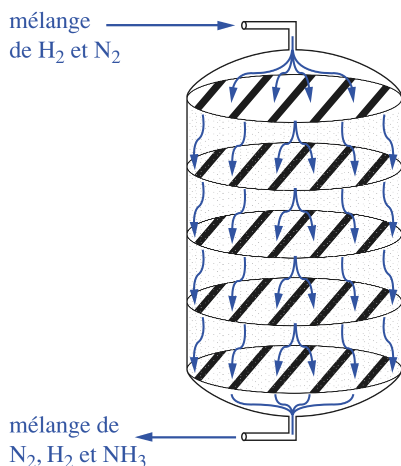
Soit la surface fermée ($\mathcal{S}$) délimitant le système Σ. Les propriétés de la surface ($\mathcal{S}$) ont une grande importance car elles déterminent les échanges du système Σ avec le milieu extérieur.

• Si la surface ($\mathcal{S}$) interdit tout échange, de matière ou d'énergie, entre le système Σ et l'extérieur, le système Σ est dit **isolé**. Ce cas est un cas limite, qui n'est jamais parfaitement réalisable.

• Si la surface ($\mathcal{S}$) interdit les échanges de matière entre le système Σ et l'extérieur, mais permet les échanges d'énergie, le système Σ est dit **fermé**. L'absence d'échange de matière avec le milieu extérieur ne signifie pas que la quantité de matière de Σ reste constante : celle-ci peut en effet varier par suite de processus internes, les réactions chimiques (*).

• Si la surface ($\mathcal{S}$) permet tout échange, de matière ou d'énergie, entre le système Σ et l'extérieur, le système Σ est dit **ouvert** (*doc.* 3).

L'absence d'échange de matière avec le milieu extérieur impose l'invariance de la masse du système ; la réciproque n'est pas vraie. Un système dont la masse ne varie pas au cours du temps n'est pas nécessairement fermé : un système ouvert peut avoir une masse constante si le débit massique d'entrée est égal au débit massique de sortie. On dit alors que le système est en *régime stationnaire*.
Cette situation se rencontre fréquemment dans l'industrie chimique **lourde** (*doc.* 4).



Doc. 4 La synthèse de l'ammoniac s'effectue dans un réacteur ouvert fonctionnant en régime permanent.

1.3 • Avancement de réaction

1.3.1. Nombres stœchiométriques algébriques

Exemple

Soit la réaction de synthèse de l'ammoniac d'équation :



$$N_2 + 3\ H_2{=}2\ NH_3$$

On peut mettre cette équation sous la forme :

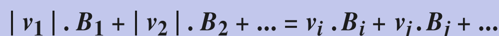


$$0 = -N_2 - 3\ H_2 + 2\ NH_3$$

Les nombres stœchiométriques deviennent **algébriques** : celui du diazote est alors – 1, celui du dihydrogène – 3 ; celui de l'ammoniac reste égal à + 2.

Généralisation

Soit un système, siège d'une réaction chimique unique dont l'équation peut être écrite :



$$|\nu_1|.B_1 + |\nu_2|.B_2 + ... = \nu_i.B_i + \nu_j.B_j + ...$$

soit encore : $$0 = \sum_i \nu_i.B_i$$

Dans cette écriture, ν_i est le nombre stœchiométrique *algébrique* :

- **ν_i est positif si B_i est un produit de la réaction ;**
- **ν_i est négatif si B_i est un réactif de la réaction.**

1.3.2. Bilan de matière entre deux instants

Dans un système fermé, les variations Δn_i des quantités de matière des différents constituants sont dues aux réactions chimiques s'y déroulant. Ces variations Δn_1, Δn_2, ..., Δn_i ne sont alors pas indépendantes.

Exemple :

Considérons la réaction d'équation : $0 = -N_2 - 3\,H_2 + 2\,NH_3$
se déroulant dans un système *fermé* .

(*) *ksi* est la lettre *x* en grec

En notant désormais ξ(*) l'avancement de la réaction, effectuons un bilan de matière entre les instants de dates *t* et *t*+Δ*t*. Établissons un tableau d'avancement en notant $\Delta\xi$ la variation de l'avancement de la réaction entre *t* et *t*+Δ*t*.

$\nu_i.B_i$	$-1\ N_2$	$-3\ H_2$	$+2\ NH_3$
quantité à $t = 0$	$n_1(0)$	$n_2(0)$	$n_3(0)$
quantité à t	$n_1(0) - 1\,\xi$	$n_2(0) - 3\,\xi$	$n_3(0) + 2\,\xi$
quantité à $t + \Delta t$	$n_1(0) - 1\,(\xi + \Delta\xi)$	$n_2(0) - 3\,(\xi + \Delta\xi)$	$n_3(0) + 2\,(\xi + \Delta\xi)$

Dans un système ouvert, les variations de quantité de matière des différents constituants peuvent avoir deux causes :
– les échanges avec l'extérieur ;
– les réactions chimiques.
On a alors :
$\Delta n_i = (\Delta n_i)$échange $+ (\Delta n_i)$réaction

D'après ce tableau, les variations, entre *t* et *t*+Δ*t*, des différentes quantités de matière sont égales à :

$$\Delta n_1 = n_1(t+\Delta t) - n_1(t) = -\Delta\xi \qquad \Delta n_2 = n_2(t+\Delta t) - n_2(t) = -3\Delta\xi$$

$$\Delta n_3 = n_3(t+\Delta t) - n_3(t) = +2\Delta\xi$$

Formons les quotients $\Delta n_i / \nu_i$:

$$\frac{\Delta n_1}{\nu_1} = \frac{-\Delta\xi}{-1} = \Delta\xi \qquad \frac{\Delta n_2}{\nu_2} = \frac{-3\Delta\xi}{-3} = \Delta\xi \qquad \frac{\Delta n_3}{\nu_3} = \frac{+2\Delta\xi}{+2} = \Delta\xi$$

Nous constatons qu'ils ont la même valeur pour tous les participants à la réaction.

1.3.3. Avancement de réaction

Définition

Dans un système fermé, siège d'une réaction unique d'équation $0 = \sum_i \nu_i.B_i$, le quotient $\left(\frac{\Delta n_i}{\nu_i}\right)$ est indépendant du constituant B_i considéré ; il caractérise le déroulement de la réaction dans le système étudié. Il est appelé *variation d'avancement de réaction* entre t et $t + \Delta t$ et noté $\Delta\xi$.

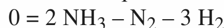
Propriétés générales

D'après cette définition :

- ξ dépend des nombres stœchiométriques ; ξ ne peut être défini qu'après écriture de l'équation ;

Sens direct ou sens 1 →
Sens inverse ou sens 2 ←

Soit la réaction d'équation :



$$0 = 2\ NH_3 - N_2 - 3\ H_2$$

se déroulant dans un système *fermé* dont les compositions à $t = 0$ et à t sont les suivantes :

constituant	N_2	H_2	NH_3
quantité à $t = 0$	2	8	6
quantité à t	$2 - \xi$	$8 - 3\xi$	$6 + 2\xi$

• Si la réaction se fait dans le sens direct, ξ est positif : $n(N_2)$ s'annule pour $\xi = 2$ mol alors que $n(H_2)$ est encore positif. Donc $\xi_{max} = 2$ mol .

• Si la réaction se déroule en sens inverse, ξ est négatif : $n(NH_3)$ s'annule pour $\xi = -3$ mol .
Donc $\xi_{min} = -3$ mol .

Doc. 5 Les valeurs de ξ sont bornées.

• on ne sait mesurer que des variations d'avancement de réaction ; on peut donc fixer arbitrairement l'avancement ξ de la réaction à l'instant origine. Sauf mention du contraire, nous prendrons $\xi(t = 0) = 0$;

• ξ augmente quand la transformation réelle se déroule dans le sens direct – arbitraire – de l'équation ; ξ diminue quand la transformation réelle se déroule dans l'autre sens ;

• ξ est homogène à une quantité de matière ; il est donc exprimé en mol (ou en ses multiples ou ses sous-multiples).

■ Dans un système **fermé**, la variation de la quantité de matière n_i du constituant B_i entre l'instant origine et l'instant de date t est telle que :

$$\Delta n_i = n_i(t) - n_i(0) = \nu_i \,.\, \Delta\xi = \nu_i \,.\, \xi$$

Il en résulte :

$$\boldsymbol{n_i(t) = n_i(0) + \nu_i \,.\, \xi, \quad \text{soit } dn_i = \nu_i \,.\, d\xi} \qquad \textbf{(3.2)}$$

• Les quantités de matière étant des grandeurs positives ou nulles, les variations de ξ sont bornées (*doc.* 5) :

ξ_{max} est la plus petite valeur positive de ξ annulant la quantité de matière de l'un des réactifs.

ξ_{min} est la plus grande valeur négative de ξ annulant la quantité de matière de l'un des produits.

• Si la réaction est totale dans le sens direct : $\lim\limits_{t \to \infty} \xi = \xi_{max}$; si la réaction est totale dans le sens inverse : $\lim\limits_{t \to \infty} \xi = \xi_{min}$.

Quand l'état final est un état d'équilibre chimique, où coexistent réactifs et produits de la réaction, ξ reste compris entre les bornes ξ_{min} et ξ_{max} .

***Pour s'entraîner :* ex. 4 et 5**

2 Vitesse de réaction pour un système fermé

2.1 • Vitesses

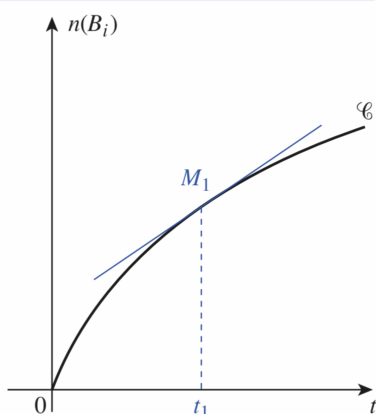
2.1.1. Vitesses de formation et de disparition d'un corps

Soit un système fermé, siège d'une ou plusieurs transformations chimiques ; soit $n_i = n(B_i)$ la quantité de matière du constituant B_i.

La *vitesse de formation* $\mathcal{V}_{fB_i}$ du constituant chimique B_i est égale à la dérivée temporelle de sa quantité de matière ; sa vitesse de disparition $\mathcal{V}_{dB_i}$ est l'opposée de sa vitesse de formation.

$$\mathcal{V}_{fB_i}(t) = +\left(\frac{\mathrm{d}n(B_i)}{\mathrm{d}t}\right) \;;\; \mathcal{V}_{dB_i}(t) = -\left(\frac{\mathrm{d}n(B_i)}{\mathrm{d}t}\right) \qquad \textbf{(3.3)}$$

Ces définitions sont indépendantes de l'écriture des équations.



Doc. 6 Interprétation graphique de la vitesse de formation.
Le coefficient directeur de la tangente à la courbe $\mathcal{C}$, représentative de $n_i(t)$ au point d'abscisse t_1 est égal à la vitesse de formation du constituant B_i à l'instant de date t_1.

Ces vitesses sont algébriques et sont donc définies quels que soient les rôles (réactif ou produit) tenus par le constituant considéré dans les réactions : si ce constituant est produit par les réactions, sa quantité de matière augmente et sa vitesse de formation est positive (*doc.* 6) ; s'il est consommé, sa vitesse de formation est négative.

Une vitesse de formation ou de disparition est homogène au quotient d'une quantité de matière par un temps. Dans le système international d'unités, $\mathcal{V}_f$ et $\mathcal{V}_d$ sont généralement exprimées en mole par seconde ($mol.s^{-1}$), mais on peut aussi utiliser les multiples et sous-multiples de la mole (kilomole, millimole, ...) ainsi que la minute et l'heure pour exprimer cette grandeur.

2.1.2. Vitesse de réaction

Considérons un système fermé, de composition uniforme, siège d'une seule transformation, décrite par l'équaton algébrique : $0 = \sum_i \nu_i . B_i$.

Les variations des quantités de matière des différents participants étant proportionnelles, les vitesses de formation de ces corps ne sont pas indépendantes les unes des autres (*doc.* 7).

$$\frac{1}{\nu_1}\frac{dn(B_1)}{dt} = \frac{1}{\nu_2}\frac{dn(B_2)}{dt} = ...$$

Doc. 7 Dans un système formé, les vitesses de formation ne sont pas indépendantes.

L'une quelconque de ces vitesses permet donc de caractériser l'évolution temporelle de l'ensemble du système chimique, mais il est intéressant de définir une grandeur qui sera la vitesse de la réaction. Soit $\xi(t)$ l'avancement de la réaction à l'instant de date t, avec la convention $\xi(t = 0) = 0$.

Par définition, la vitesse, $\mathcal{V}$, d'une réaction d'équation : $0 = \sum_i \nu_i . B_i$ est la dérivée temporelle de l'avancement de la réaction, souvent notée $\dot{\xi}$.

$$\mathcal{V} = \left(\frac{d\xi}{dt}\right) = \dot{\xi} \qquad (3.4)$$

$\dot{\xi}$, comme ξ, dépend des nombres stœchiométriques : $\mathcal{V}$ ne peut être définie qu'après écriture de l'équation.

$\mathcal{V}$ est homogène au quotient d'une quantité de matière par un temps (*doc.* 8).

$$\dim[\mathcal{V}] = \dim\left[\frac{\xi}{t}\right] = \frac{N}{T} = N.T^{-1}.$$

Doc. 8 Dimensions de $\mathcal{V}$.

2.1.3. Relation entre vitesse de réaction et de vitesse de formation d'un constituant

Dans un système **fermé**, siège d'une seule réaction, la quantité de matière n_i du constituant B_i à l'instant de date t est telle que $n_i(t) = n_i(0) + \nu_i . \xi(t)$.
On en déduit, par dérivation de cette identité :

$$\mathcal{V}_{fB_i} = \frac{dn_i}{dt} = \nu_i . \left(\frac{d\xi}{dt}\right) = \nu_i . \mathcal{V}$$

2.2 • Vitesses volumiques

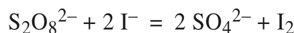
La définition précédente fournit une grandeur *extensive*, c'est-à-dire proportionnelle à la quantité de matière du système. Il est plus significatif de décrire l'évolution temporelle du système grâce à une grandeur *intensive*, indépendante de la quantité de matière que contient le système (*doc.* 9).

Pour un système fermé de composition uniforme et de volume V, la vitesse volumique v de la réaction d'équation : $0 = \Sigma\, \nu_i . B_i$ est égale au quotient par V de la dérivée temporelle de l'avancement de la réaction :

$$v = \frac{1}{V} . \left(\frac{d\xi}{dt}\right) = \frac{\dot{\xi}}{V} \qquad (3.5)$$

On mélange une solution incolore de peroxodisulfate de potassium et une solution, incolore elle aussi, d'iodure de potassium, puis on répartit la solution obtenue dans deux béchers ; l'un reçoit $V_1 = 50$ mL de mélange et l'autre $V_2 = 250$ mL.

L'évolution du système selon la réaction d'équation :


$$S_2O_8^{2-} + 2\, I^- = 2\, SO_4^{2-} + I_2$$

se traduit par l'apparition d'une coloration jaune qui se produit de manière synchronisée dans les deux récipients.

Il serait tentant de dire que la vitesse de la réaction est la même dans les deux cas ; or la quantité de matière transformée, dans le second système, pendant une durée donnée, est cinq fois plus grande que celle transformée dans le premier, pendant la même durée.

Donc $\dot{\xi}_2 = 5\, \dot{\xi}_1$. En revanche :

$$\frac{\dot{\xi}_2}{V_2} = \frac{\dot{\xi}_1}{V_1}$$

Doc. 9 La vitesse volumique de réaction est une grandeur intensive.

• v ne peut être définie qu'après écriture de l'équation.

• v est homogène au quotient d'une quantité de matière par le produit d'un temps et d'un volume ; **v est généralement mesurée en mol . L^{-1} . s^{-1}.**

• La relation entre les vitesses volumiques s'obtient comme ci-dessus :

$$v_{fB_i} = \frac{1}{V} \cdot \frac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}t} = \frac{\nu_i}{V} \cdot \left(\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t}\right) = \nu_i \cdot v$$

2.3 • Cas particulier des systèmes monophasés isochores

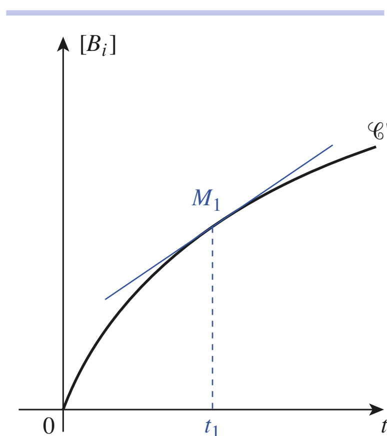
Un système dont le volume V est constant est qualifié d'**isochore**. Un système ne comportant qu'une phase *(doc.* 2*)* est dit **monophasé**. Considérons donc un système isochore monophasé et de composition uniforme.

■ Puisque le volume V est constant :

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}\left(\frac{n_i}{V}\right)}{\mathrm{d}t}$$

Comme de plus, le mélange réactionnel est monophasé et de composition uniforme, c'est-à-dire **homogène**, le quotient n_i / V n'est autre que la concentration en espèce B_i dans le mélange, notée $[B_i]$. La vitesse volumique de formation du constituant B_i est alors égale à :

$$v_{fB_i} = \frac{\mathrm{d}[B_i]}{\mathrm{d}t}$$



Doc. 10 Interprétation graphique de la vitesse volumique de formation. Le coefficient directeur de la tangente à la courbe $\mathscr{C}'$ représentative de $[B_i](t)$ au point d'abscisse t_1 est égal à la vitesse volumique de formation du constituant B_i à l'instant de date t_1.

Pour un système fermé, de composition uniforme et de volume *V constant*, la vitesse volumique v de la seule réaction d'équation $0 = \sum_i \nu_i . B_i$ est reliée à la vitesse volumique de formation du constituant B_i par la relation :

$$v = \frac{1}{\nu_i} \cdot v_{f\,B_i} = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{\mathrm{d}[B_i]}{\mathrm{d}t} \qquad (3.6)$$

■ L'intérêt de la notion de vitesse volumique est double :

• pour des systèmes homogènes évoluant à volume constant, la vitesse volumique est indépendante du volume de solution considérée : c'est donc une grandeur *intensive* ;

• la plupart des études expérimentales fournissent des concentrations, et non des quantités de matière (*doc.* 10).

Pour s'entraîner : **ex. 7**

2.4 • Facteurs cinétiques

L'évolution temporelle des systèmes chimiques dépend d'abord de la nature des réactifs mis en présence ; mais d'autres causes peuvent intervenir.

Les paramètres qui agissent sur la vitesse d'évolution d'un système chimique sont appelés des *facteurs cinétiques*.

Les concentrations des réactifs, la température du milieu, l'éclairement et la présence de substances autres que les réactifs (catalyseurs, initiateurs ou amorceurs) sont les principaux facteurs cinétiques.

Si le système n'est pas uniforme, c'est-à-dire s'il est le siège de gradients de température, de concentration, ..., v devient alors une grandeur locale instantanée et il n'est plus possible de parler de **la** vitesse de **la** réaction. Pour éviter ce problème, nous ne considérerons par la suite que des systèmes dans lesquels **une agitation impose l'uniformité des propriétés : à tout instant, la composition et la température du mélange réactionnel seront les mêmes en tout point de ce mélange. En revanche, ces grandeurs pourront éventuellement varier au cours du temps**.

Pour étudier l'influence des différents facteurs, nous supposerons que tous les facteurs non étudiés gardent une valeur constante au cours du temps.

3 Le facteur concentration

Comme nous l'avons vu en Terminale :

La vitesse des réactions diminue généralement quand les concentrations en réactifs diminuent. C'est pourquoi la vitesse des réactions chimiques décroît généralement au fur et à mesure de leur avancement.

Précisons quantitativement le rôle des concentrations.

3.1 • Réactions avec ou sans ordre

Définition

Une réaction d'équation : $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$ admet un ordre si l'expérience montre qu'à température constante, la vitesse volumique de la réaction peut s'exprimer comme une fonction monôme des concentrations en réactifs(*) :

$$v = k \cdot [A]^p \cdot [B]^q \qquad (3.7)$$

***k* est appelée *constante de vitesse* de la réaction.**
Les exposants *p* et *q* sont appelés ordres partiels par rapport aux réactifs *A* et *B* ; la somme des ordres partiels est appelée ordre global de la réaction.

(*) Dans certaines réactions, la vitesse dépend aussi de la concentration de certains produits ou d'espèces présentes dans le milieu : on peut alors définir un ordre par rapport à ces espèces.

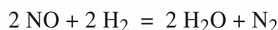
Si la vitesse de la réaction ne satisfait pas à une relation de ce type, on dit que la réaction n'admet pas d'ordre.

■ Les ordres partiels sont déterminés par l'expérience.

• **L'ordre partiel *p* par rapport au réactif *A* n'a, *a priori*, aucun lien avec le nombre stœchiométrique de ce réactif**. Il est facile de s'en convaincre en notant que pour une même transformation chimique, on peut changer tous les nombres stœchiométriques de l'équation, en les multipliant par un même facteur, ce qui ne saurait modifier la vitesse de formation ou de disparition des participants à cette réaction (*doc*. 11).

• Les ordres partiels sont des nombres quelconques, entiers ou non.

Pour la réaction d'équation :



$$2\,NO + 2\,H_2 = 2\,H_2O + N_2$$

la vitesse obéit à la relation :

$$v = k \cdot [NO]^2 \cdot [H_2]^1$$

Les ordres partiels sont respectivement 2 par rapport à NO et 1 par rapport à H_2 ; l'ordre global est 3.
L'ordre partiel par rapport au dihydrogène n'est pas égal à son nombre stœchiométrique.

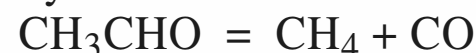
Doc. 11 Ordre et stœchiométrie.

3.2 • Ordre initial et ordre courant

Il peut arriver que la relation de définition de l'ordre ne soit pas satisfaite à tout instant, mais seulement pour les instants proches de l'instant origine. En particulier, en notant v_0 la vitesse volumique initiale et $[A]_0$ et $[B]_0$ les concentrations initiales en réactifs :

$$v_0 = k \cdot ([A]_0)^p \cdot ([B]_0)^q$$

La pyrolyse de l'éthanal selon :



$CH_3CHO = CH_4 + CO$

est une réaction complexe dont l'ordre initial et l'ordre dans le temps diffèrent.

- Pour $t \approx 0$:
$$v_0 = k \, . \, ([CH_3CHO]_0)^{3/2}$$
- Pour $t >> 0$:
$$v = k' \, . \, [CH_3CHO]^2$$

L'ordre initial est égal à 3/2 ; l'ordre dans le temps est 2.
Il est vraisemblable que dans ce cas, il existe une période intermédiaire où la réaction n'admet pas d'ordre !

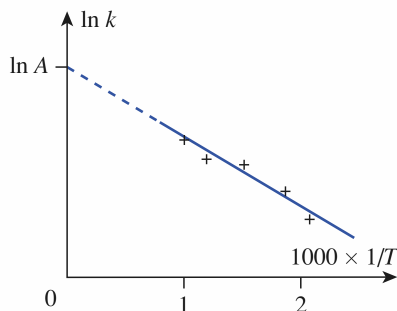
Doc. 12 Ordre initial, ordre courant.

Pour une réaction d'ordre global 1 :
$$(1 - (p + q)) = 0$$
k est donc homogène à l'inverse d'un temps.
Pour une réaction d'ordre global 2 :
$$(1 - (p + q)) = 1$$
k est donc homogène à l'inverse du produit d'une concentration et d'un temps.

Doc. 13 Dimension de k.

Soit une réaction pour laquelle k s'exprime en $mol^{-1/2} . L^{+1/2} . min^{-1}$:
$$(1 - (p + q)) = -1/2$$
$$(p + q) = 3/2$$
L'ordre global de cette réaction est 3/2.

Doc. 14 Unité de k et ordre de la réaction.

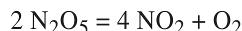


Doc. 15 Détermination graphique du facteur préexponentiel A et de l'énergie d'activation E_a.
La courbe $\ln k = f(1/T)$ a une pente égale à $-E_a/R$. Son ordonnée à l'origine, déterminée par extrapolation, est égale à $\ln A$.

On dit alors que la réaction n'admet pas d'**ordre courant** mais seulement un **ordre initial**. Il peut arriver que la réaction admette un ordre initial et un ordre courant différents (*doc*. 12).

3.3 • Exemples

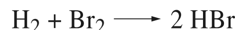
■ La vitesse de décomposition, en phase gazeuse ou en solution, du pentaoxyde de diazote selon :



$$2\, N_2O_5 = 4\, NO_2 + O_2$$

obéit, à tout instant, à la relation :
$$v = k \, . \, [N_2O_5]^1$$
L'ordre partiel par rapport à N_2O_5 est égal à 1 et coïncide avec l'ordre global.

■ La vitesse de la réaction, en phase gazeuse, du dihydrogène avec le dibrome selon :



$$H_2 + Br_2 \longrightarrow 2\, HBr$$

admet un ordre initial : $v_0 = k \, . \, ([H_2]_0)^1 \, . \, ([Br_2]_0)^{1/2}$.
mais elle n'admet pas d'ordre dans le temps puisque la vitesse de formation de HBr est donnée par :
$$v = k \, . \, \frac{[H_2]^1 \, . \, [Br_2]^{3/2}}{k' \, . \, [Br_2]^1 + k'' \, [HBr]^1}$$

4 Le facteur température

4.1 • Constante de vitesse

Dans la relation de définition de l'ordre, k est appelée **constante de vitesse spécifique**. « constante » signifie que k est indépendant des concentrations et du temps, mais k dépend bien sûr de la réaction étudiée et également de la température.
D'après sa définition, k est une grandeur dimensionnée ; la dimension de k dépend de l'ordre global de la réaction.

Pour une réaction d'ordre global $(p + q)$: $\quad k = \dfrac{v}{[A]^p \, . \, [B]^q}$.

v est homogène au quotient d'une concentration par un temps ; k est donc homogène au quotient d'une concentration à la puissance $(1 - (p + q))$ par un temps (*doc*. 13).

Remarque

Dans un problème, il est possible de déterminer l'ordre d'une réaction, si l'unité de k est fournie (*doc*. 14).

4.2 • Loi semi-empirique d'Arrhenius

En Terminale, nous avons noté que la vitesse des réactions augmente généralement lorsque la température du système augmente : ***k* est donc une fonction croissante de la température**.
À partir de nombreux résultats expérimentaux mais aussi théoriques, ARRHENIUS a montré que :
$$\frac{\mathrm{d} \ln k}{\mathrm{d} T} = \frac{E_a}{R \, . \, T^2}$$
E_a est une énergie molaire, appelée **énergie d'activation** ; elle s'exprime en général en $kJ \, . \, mol^{-1}$. R est la constante des gaz parfaits et T la température absolue.

D'après cette relation et puisque k croît quand la température croît, **l'énergie d'activation E_a est donc positive.** E_a représente la barrière d'énergie que les réactifs doivent franchir pour que la transformation chimique puisse se dérouler.

En supposant E_a indépendant de la température T, la loi d'Arrhenius s'intègre en :

$$\ln k = \frac{-E_a}{R\,.\,T} + \ln A \quad \text{soit} \quad \boldsymbol{k = A\,.\,\exp\left(\frac{-E_a}{R\,.\,T}\right)} \qquad \textbf{(3.8)}$$

Ordre de grandeur :

- Pour la réaction du 1er ordre :
  $CH_3CH_3 = 2\ CH_3$
  $A = 2{,}5\,.\,10^{17}\ s^{-1}$;
  $E_a = 385\ kJ\,.\,mol^{-1}$.
- Pour la réaction du 2e ordre :
  $Cl + H_2 = ClH + H$
  $A = 8\,.\,10^{10}\ mol^{-1}\,.\,L\,.\,s^{-1}$;
  $E_a = 23\ kJ\,.\,mol^{-1}$.

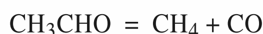
La détermination de E_a peut se faire grâce à la relation d'Arrhenius si l'on dispose des valeurs de k pour différentes températures T (*doc.* 15) : la représentation de $\ln k = f(1/T)$ est une droite de pente égale à $-E_a / R$; E_a est généralement connue avec une assez faible précision, de l'ordre de 5 %.

• A est appelé **facteur préexponentiel d'Arrhenius** (ou **facteur de fréquence**) : il a la même dimension que la constante de vitesse k.

APPLICATION 1

Constante de vitesse de la pyrolyse de l'éthanal

La pyrolyse de l'éthanal selon l'équation :



$$CH_3CHO = CH_4 + CO$$

est une réaction d'ordre courant égal à 2 :

$$v = k(T)\,.\,[CH_3CHO]^2$$

k a été mesurée entre 700 K et 1 000 K :

T (K)	700	730	760	790
k ($mol^{-1}\,.\,L\,.\,s^{-1}$)	0,011	0,035	0,105	0,343
T (K)	810	840	940	1000
k ($mol^{-1}\,.\,L\,.\,s^{-1}$)	0,789	2,17	20,0	145

En admettant la validité de la loi d'Arrhenius, déterminer l'énergie d'activation E_a et le facteur préexponentiel A correspondant.

On écrit la loi d'Arrhenius sous forme logarithmique :

$$\ln k = -\frac{E_a}{R\,.\,T} + \ln A$$

En effectuant une régression linéaire entre $\ln k$ et $1 / T$, on obtient, avec un coefficient de corrélation égal à 0,9986, des points alignés au voisinage de la droite d'équation $(26{,}95 - 2{,}18.\ 10^4 / T)$.

L'ordonnée à l'origine est égale à $\ln A$. Le facteur préexponentiel A ayant la même dimension que la constante de vitesse k, on en déduit :

$$\boldsymbol{A = 3{,}39\,.\,10^{11}\ mol^{-1}\,.\,L\,.\,s^{-1}}$$

La pente de la droite est égale à $-E_a / R$; d'où :

$$\boldsymbol{E_a = 181\ kJ\,.\,mol^{-1}}$$

$$k = 3{,}39\,.\,10^{11}\,.\,e^{\frac{-2{,}207\,.\,10^4}{T}}\ mol^{-1}\,.\,L\,.\,s^{-1}$$

4.3 • Applications

Les exemples d'utilisation pratique de l'effet de la température sur la vitesse de réaction sont nombreux. On peut les classer en deux groupes.

4.3.1. Blocage de réactions indésirables

■ Trempe

Une *trempe* désigne un refroidissement brutal que l'on fait subir à un système chimique dont on veut arrêter l'évolution. Si le refroidissement est suffisamment important et rapide, la vitesse de la réaction devient très vite négligeable et le système garde la composition qu'il avait à haute température. La *trempe* fige donc le système dans un état *cinétiquement inerte*.

■ **Contrôle des processus industriels**

Le maintien d'un processus industriel dans un intervalle donné de températures est très souvent impératif. Il faut en effet éviter que des réactions exothermiques ne s'emballent ou que des réactions parasites ne se produisent. Les accidents dans les usines chimiques ont souvent pour origine une mauvaise régulation thermique.

4.3.2. Déclenchement ou accélération d'une réaction

■ Certaines réactions sont trop lentes à la température ordinaire pour être mises en œuvre industriellement ; on les réalise donc en portant le milieu réactionnel à une température telle que la réaction devienne suffisamment rapide(*).

(*) La combustion du mélange d'air et de vapeurs d'essence qui a lieu dans les cylindres des moteurs à explosion est déclenchée par une élévation de température localisée (étincelle jaillissant entre les électrodes de la bougie).

5 Autres facteurs cinétiques

5.1 • Catalyseur

■ **Un catalyseur est une espèce qui accélère une réaction chimique spontanée sans subir lui-même de modifications permanentes. Un catalyseur ne figure pas dans l'équation de la réaction qu'il catalyse. L'action d'un catalyseur sur une réaction constitue une catalyse de cette réaction.**

■ Lorsque le catalyseur appartient à la même phase que les réactifs, la catalyse est dite **homogène**(*) ; lorsque le catalyseur appartient à une phase différente de celle des réactifs, la catalyse est dite **hétérogène**(**).

(*) Dans une catalyse homogène, la réaction se déroule dans tout le volume occupé par le système ; elle est d'autant plus rapide que la concentration du catalyseur est plus grande.

(**) Dans une catalyse hétérogène, la réaction se déroule à la surface du catalyseur ; elle est d'autant plus rapide que la surface du catalyseur est plus grande.

■ **La catalyse est sélective : quand plusieurs réactions *spontanées* peuvent se dérouler à partir des mêmes réactifs, il est possible, grâce à un catalyseur convenablement choisi, d'accélérer *sélectivement* l'une de ces réactions.**

5.2. Réactions faisant intervenir un réactif solide

Rappelons simplement un résultat mis en évidence en Terminale :

La vitesse d'une réaction mettant en jeu un réactif solide dépend de l'étendue de sa surface de contact avec les autres réactifs : la réaction est d'autant plus rapide que cette surface est grande.

6 Étude de quelques réactions d'ordre simple

6.1 • Généralités

■ Soit une réaction d'équation :



$$\alpha A + \beta B + \ldots = \text{produits}$$

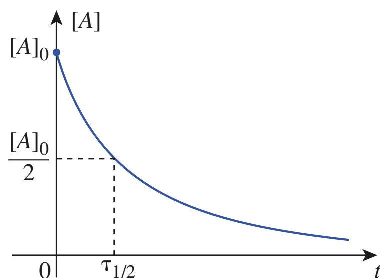
d'ordre p par rapport au constituant A et d'ordre 0 par rapport aux autres constituants.

La vitesse volumique v est par définition :

$$v = \frac{1}{-\alpha} \cdot \frac{\mathrm{d}[A]}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{-\beta} \cdot \frac{\mathrm{d}[B]}{\mathrm{d}t} = \ldots$$

Par définition de l'ordre : $v = k \,.\, [A]^p$

On en déduit l'équation différentielle : $\dfrac{1}{-\alpha} \,.\, \dfrac{d[A]}{dt} = k \,.\, [A]^p$, dont la résolution fournit la relation $[A] = f(t)$.



Doc. 16 Détermination graphique du temps de demi-réaction.

■ **Temps de demi-réaction**

Définition :

On appelle *temps de demi-réaction* $\tau_{1/2}$ la durée nécessaire pour consommer la moitié du réactif limitant initialement présent.

Le temps de demi-réaction peut se déterminer directement sur la courbe représentant $[A] = f(t)$ (*doc.* 16).

Le temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$ est une grandeur intéressante à double titre.

• $\tau_{1/2}$ fournit une *échelle de temps* de l'évolution du système considéré : dans un système en réaction, caractérisé par un temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$, l'évolution est pratiquement achevée au bout d'une durée de l'ordre de quelques $\tau_{1/2}$.

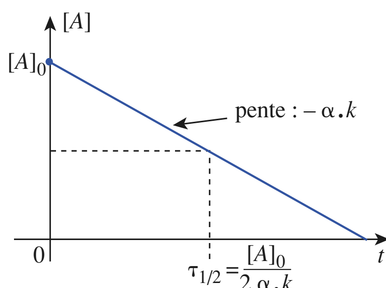
• la dépendance de $\tau_{1/2}$ par rapport aux concentrations initiales est caractéristique de l'ordre de la réaction et permet la détermination de cet ordre.

6.2 • Réaction d'ordre zéro par rapport à tous ses réactifs

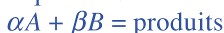
■ Les définitions de la vitesse v et de l'ordre conduisent à l'équation différentielle :

$$\frac{1}{-\alpha} \,.\, \frac{d[A]}{dt} = k \,.\, [A]^0 \,.\, [B]^0 = k \quad \text{soit} \quad \frac{d[A]}{dt} = -\alpha \,.\, k$$

Pour une réaction d'ordre 0, k est homogène au quotient d'une concentration par un temps.



Doc. 17 Variation de la concentration du réactif A.
Au cours d'une réaction d'ordre zéro, d'équation :


$\alpha A + \beta B$ = produits

• $[A](t)$ décroît linéairement selon $[A](t) = [A]_0 - \alpha.k.t$.

• La pente de cette droite est égale à $-\alpha.k$.

■ La solution générale est $[A] = -\alpha.k.t + \lambda$, λ étant une constante d'intégration que l'on détermine grâce aux conditions initiales.

Pour $t = 0$: $[A]_0 = \lambda$. Donc : $[A] = [A_0] - \alpha.k.t$ (*doc.* 17).

On obtient de même : $[B] = [B]_0 - \beta.k.t$.

Pour la réaction d'équation : $\alpha A + \beta B$ = produits, d'ordre zéro par rapport à tous ses réactifs, les concentrations des réactifs sont des fonctions affines décroissantes du temps :

$$[A] = [A]_0 - \alpha.k.t \qquad \textbf{(3.9)}$$

■ Si A est le réactif limitant, on a, par définition de $\tau_{1/2}$: $[A](\tau_{1/2}) = [A]_0/2$, soit $\dfrac{[A]_0}{2} = [A]_0 - \alpha.k.\tau_{1/2}$. D'où :

Pour une réaction d'ordre 0, le temps de demi-réaction est proportionnel à la concentration initiale du réactif limitant :

$$\tau_{1/2} = \frac{[A]_0}{2\alpha.k} \qquad \textbf{(3.10)}$$

6.3 • Réaction du premier ordre par rapport à A

■ Soit une réaction d'équation : $\alpha A + \beta B + \ldots = $ produits

d'ordre 1 par rapport au constituant A et d'ordre 0 par rapport aux autres constituants. Les définitions de la vitesse volumique v et de l'ordre conduisent à l'équation différentielle :

$$\frac{1}{-\alpha} \cdot \frac{\mathrm{d}[A]}{\mathrm{d}t} = k \cdot [A]^1$$

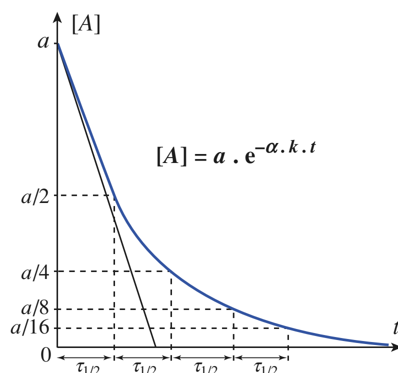
Séparons les variables $[A]$ et t : $\boldsymbol{\frac{\mathrm{d}[A]}{[A]} = -\alpha \cdot k \cdot \mathrm{d}t}$

Pour une réaction d'ordre 1, k est homogène à l'inverse d'un temps.

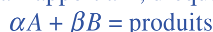
■ La solution générale de cette équation est $[A] = \lambda . \mathrm{e}^{-\alpha . k . t}$, λ étant une constante d'intégration. Pour $t = 0$: $[A]_0 = \lambda . \mathrm{e}^{-0} = \lambda$.

Pour la réaction d'équation : $\alpha A + \beta B$ = produits , du premier ordre par rapport au réactif A et d'ordre 0 par rapport à B (*doc.* 18) :

$$[A] = [A]_0 . \exp(-\alpha . k . t) \qquad \textbf{(3.11)}$$



Doc. 18 Variation de la concentration du réactif A.
Au cours d'une réaction du premier ordre par rapport à A, d'équation :



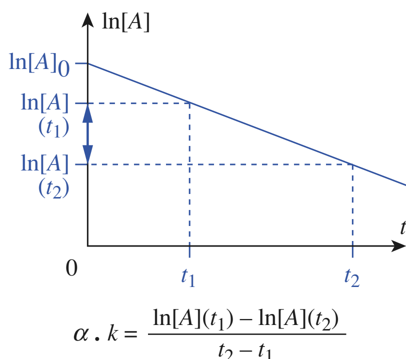
• $[A](t)$ décroît exponentiellement selon $[A] = [A]_0 . \mathrm{e}^{-\alpha . k . t}$.
• $\tau_{1/2} = \ln 2 / (\alpha . k)$ est indépendant de la concentration initiale en A.

■ **Représentation linéarisée**

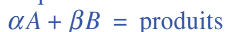
La loi cinétique obtenue peut s'exprimer par :

$$\ln [A] = -\alpha . k . t + \ln [A]_0$$

La constante de vitesse peut être déterminée en mesurant la pente σ de la droite d'équation $\ln[A] = f(t)$: $\sigma = -\alpha . k$ (*doc.* 19).



Doc. 19 Représentation linéarisée.
Au cours d'une réaction du premier ordre, d'équation :



• $\ln[A](t)$ décroît linéairement selon $\ln[A](t) = \ln[A]_0 - \alpha . k . t$;
• la pente de cette droite est égale à $-\alpha . k$.

■ Par définition du temps de demi-réaction, si A est le réactif limitant : $[A](\tau_{1/2}) = [A]_0 / 2$, en utilisant la représentation linéarisée :

Pour une réaction d'ordre 1, le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale.

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \qquad \textbf{(3.12)}$$

Pour s'entraîner : **ex. 6 et 7**

6.4 • Réaction du deuxième ordre par rapport à A

■ Soit une réaction d'équation : $\alpha A + \beta B + \ldots = $ produits

d'ordre 2 par rapport au constituant A et d'ordre 0 par rapport aux autres constituants. Les définitions de la vitesse v et de l'ordre conduisent à l'équation différentielle :

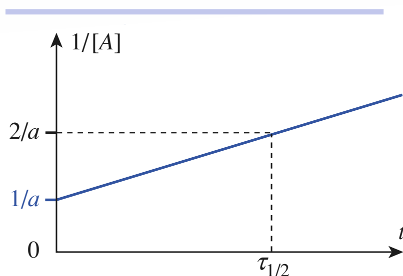
$$\frac{1}{-\alpha} \cdot \frac{\mathrm{d}[A]}{\mathrm{d}t} = k \cdot [A]^2$$

Séparons les variables $[A]$ et t : $\frac{\mathrm{d}[A]}{[A]^2} = -\alpha \cdot k \cdot \mathrm{d}t$.

Pour une réaction d'ordre 2, k est homogène à l'inverse du produit d'un temps et d'une concentration.

■ La solution générale de cette équation est :

$$\frac{1}{[A]} = \alpha \cdot k \cdot t + \mathrm{Cte}$$



Doc. 20 Représentation linéarisée. Au cours d'une réaction du second ordre par rapport à A, d'équation :

$\alpha A + \beta B =$ produits

- $\frac{1}{[A](t)}$ croît linéairement selon :

$$\frac{1}{[A](t)} = \frac{1}{a} + \alpha . k . t$$

a étant la concentration initiale en A ;

- la pente de cette droite est égale à $+\alpha . k$.

Pour $t = 0$, cette relation s'écrit :

$$\frac{1}{[A]_0} + \text{Cte} = 0$$

Pour la réaction d'équation : $\alpha A + \beta B =$ produits, du second ordre par rapport à A et d'ordre zéro par rapport à B :

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = \alpha . k . t \qquad (3.13)$$

■ **Représentation linéarisée**

$1/[A]$ (t) croît linéairement en fonction de t.

La constante de vitesse peut être déterminée en mesurant la pente σ de cette droite : $\sigma = \alpha . k$ (*doc.* 20).

■ Pour $t = \tau_{1/2}$, $[A] = [A]_0 / 2$, donc :

Pour une réaction d'ordre 2, le temps de demi-réaction est inversement proportionnel à la concentration initiale :

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{\alpha . k . [A]_0} \qquad (3.14)$$


Pour s'entraîner : ex. 8

6.5 • Réaction du premier ordre par rapport à A et B

6.5.1. Mise en équation

Utilisons, pour décrire la composition du mélange réactionnel, l'avancement volumique(*), ξ_V pour la réaction d'équation :

$$\alpha A + \beta B + ... = \text{produits}$$

$$v = \frac{1}{-\alpha} . \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{-\beta} . \frac{d[B]}{dt} = ...$$

$$v = k . [A]^1 . [B]^1$$

(*) Par définition : $\xi_V = \frac{\xi}{V}$.

ξ_V homogène à une concentration est appelé *avancement volumique*.

espèce	A	B
concentration à $t = 0$	a	b
concentration à $t > 0$	$a - \alpha . \xi_V$	$b - \beta . \xi_V$

soit :
$$v = \frac{d\xi_V}{dt} = k . (a - \alpha . \xi_V)^1 . (b - \beta . \xi_V)^1$$

Les solutions de cette équation différentielle sont différentes selon que le mélange initial est stœchiométrique ou non. Distinguons ces deux cas.

6.5.2. Mélange initial stœchiométrique

■ Le mélange initial est stœchiométrique si les réactifs ont été mélangés en proportion des nombres stœchiométriques, c'est-à-dire si les concentrations initiales a et b sont telles que : $\frac{a}{\alpha} = \frac{b}{\beta}$.

On en déduit : $\frac{a}{\alpha} - \xi_V(t) = \frac{b}{\beta} - \xi_V(t)$, qui peut encore s'écrire : $\frac{[A](t)}{\alpha} = \frac{[B](t)}{\beta}$.

Cette relation montre que :

Si un mélange réactionnel est initialement stœchiométrique, il le reste à tout instant.

■ Reportons cette relation dans l'expression générale de la vitesse :

$$v = k\,.\,[A]\,.\,[B] = k\,.\,\frac{\beta}{\alpha}\,.\,[A]^2$$

d'où : $$v = \frac{1}{-\alpha}\,.\,\frac{\mathrm{d}[A]}{\mathrm{d}t} = k\,.\,\frac{\beta}{\alpha}\,.\,[A]^2$$

Soit, en séparant les variables : $-\dfrac{\mathrm{d}[A]}{[A]^2} = k\,.\,\beta\,.\,\mathrm{d}t$

Tout se passe comme si la réaction était d'ordre 2 par rapport à un seul réactif. Ce cas a été présenté au *paragraphe* 6.4 :

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = \beta\,.\,k\,.\,t \quad \text{et} \quad \frac{1}{[B]} - \frac{1}{[B]_0} = \alpha\,.\,k\,.\,t$$

■ Pour $t = \tau_{1/2}$, $[A] = [A]_0 / 2 = a / 2$ et $[B] = [B]_0 / 2 = b / 2$.

Donc :

$$\frac{1}{[A]_0} = \beta\,.\,k\,.\,\tau_{1/2} \quad \text{et} \quad \frac{1}{[B]_0} = \alpha\,.\,k\,.\,\tau_{1/2}$$

et par conséquent :

$$\boldsymbol{\tau_{1/2} = \frac{1}{\beta\,.\,k\,.\,[A]_0} = \frac{1}{\alpha\,.\,k\,.\,[B]_0}}$$

Or $a\,.\,\beta = b\,.\,\alpha$; d'où la propriété générale :

Dans un mélange stœchiométrique, le temps de demi-réaction est le même pour tous les réactifs.

Pour s'entraîner : **ex. 9**

6.5.3. Mélange initial quelconque

■ Il faut dans ce cas, intégrer l'équation différentielle portant sur $\xi_V(t)$:

$$\frac{\mathrm{d}\xi_V}{\mathrm{d}t} = k\,.\,(a - \alpha\,.\,\xi_V)\,.\,(b - \beta\,.\,\xi_V)$$

On sépare les variables ξ_V et t :

$$\frac{\mathrm{d}\xi_V}{(a - \alpha\,.\,\xi_V)\,.\,(b - \beta\,.\,\xi_V)} = k\,.\,\mathrm{d}t$$

On décompose en *éléments simples*, c'est-à-dire qu'on détermine les deux constantes K_1 et K_2 telles que :

$$\frac{1}{(a - \alpha\,.\,\xi_V)\,.\,(b - \beta\,.\,\xi_V)} = \frac{K_1}{(a - \alpha\,.\,\xi_V)} + \frac{K_2}{(b - \beta\,.\,\xi_V)}$$

En procédant comme indiqué au *document* 21, on établit que :

$$K_1 = \frac{\alpha}{\alpha\,.\,b - \beta\,.\,a} \quad \text{et} \quad K_2 = \frac{-\beta}{\alpha\,.\,b - \beta\,.\,a}$$

L'équation différentielle se met alors sous la forme :

$$\frac{\alpha\,.\,\mathrm{d}\xi_V}{(a - \alpha\,.\,\xi_V)} - \frac{\beta\,.\,\mathrm{d}\xi_V}{(b - \beta\,.\,\xi_V)} = k\,.\,(\alpha\,.\,b - \beta\,.\,a)\,.\,\mathrm{d}t$$

qui s'intègre en :

$$\ln\left(\frac{b - \beta\,.\,\xi_V}{a - \alpha\,.\,\xi_V}\right) = k\,.\,(\alpha\,.\,b - \beta\,.\,a)\,.\,t + \mathrm{Cte}$$

Les conditions initiales fixent la constante d'intégration : pour $t = 0$, $\xi_V = 0$; donc : $\mathrm{Cte} = \ln(b / a)$.

• On réduit au même dénominateur les deux termes du second membre :

$$\frac{K_1}{(a - \alpha.\xi_V)} + \frac{K_2}{(b - \beta.\xi_V)} = \frac{K_1.(b - \beta.\xi_V) + K_2.(a - \alpha.\xi_V)}{(a - \alpha.\xi_V).(b - \beta.\xi_V)}$$

• On développe en regroupant les termes où figure ξ_V :

$$\frac{K_1.(b - \beta.\xi_V) + K_2.(a - \alpha.\xi_V)}{(a - \alpha.\xi_V).(b - \beta.\xi_V)} = \frac{(K_1.b + K_2.a) - \xi_V.(K_1.\beta + K_2.\alpha)}{(a - \alpha.\xi_V).(b - \beta.\xi_V)}$$

• On identifie le premier et le second membre :

$$\frac{1}{(a - \alpha.\xi_V).(b - \beta.\xi_V)} = \frac{(K_1.b + K_2.a) - \xi_V.(K_1.\beta + K_2.\alpha)}{(a - \alpha.\xi_V).(b - \beta.\xi_V)}$$

• On en déduit :

$$K_1.b + K_2.a = 1$$
$$K_1.\beta + K_2.\alpha = 0$$

Puis :

$$K_1 = \frac{\alpha}{\alpha.b - \beta.a}$$

$$K_2 = \frac{-\beta}{\alpha.b - \beta.a}$$

Doc. 21 Méthode de décomposition en éléments simples.

D'où :

$$\ln\left(\frac{a\,.\,(b-\beta\,.\,\xi_V)}{b\,.\,(a-\alpha\,.\,\xi_V)}\right)=k\,.\,(\alpha\,.\,b\;-\beta\,.\,a)\,.\,t \quad \text{ou} \quad \ln\left(\frac{[A]_0\,.\,[B]}{[B]_0\,.\,[A]}\right)=k\,.\,(\alpha\,.\,b\;-\beta\,.\,a)\,.\,t$$

■ **Représentation linéarisée**

La constante de vitesse peut être déterminée en mesurant la pente σ de la droite d'équation $\ln\left(\frac{[B]}{[A]}\right)=f(t)$: $\sigma=(\alpha\,.\,b-\beta\,.\,a)\,.\,k$.

***Pour s'entraîner :* ex. 10**

7 Étude expérimentale du déroulement temporel d'une réaction

7.1 • Généralités

Le problème à résoudre est double :

• Il faut d'abord étudier l'évolution temporelle de la composition d'un système à température constante. Pour cela, on détermine la concentration $C_i(t)$ ou la quantité, à différents instants, d'une espèce convenablement choisie B_i.

Pour déterminer la vitesse volumique de formation de B_i, on peut :

– tracer, en utilisant éventuellement un logiciel, la courbe représentant $C_i = f(t)$, puis déterminer graphiquement $v_{fB_i}(t)$ (*doc.* 10) ;

– utiliser un logiciel qui calcule $v_{fB_i}(t)$.

• Il faut ensuite essayer de découvrir la relation entre la vitesse instantanée et les concentrations instantanées des réactifs et parfois des produits. Si cette relation est une fonction monôme, il faut alors préciser les ordres partiels respectifs.

7.2 • Méthodes chimiques

Une méthode est qualifiée de *chimique* quand la détermination de la concentration de l'espèce étudiée repose sur une réaction chimique de dosage.

Cette méthode présente quelques inconvénients :

• Il faut prélever des échantillons dans le mélange réactionnel ou travailler sur des échantillons évoluant en parallèle. Dans les deux cas, des quantités importantes de réactifs sont donc nécessaires.

• Il faut disposer d'une réaction de titrage de l'un des participants à la réaction et cette réaction de titrage doit être très rapide par rapport à la réaction étudiée. Il peut être nécessaire, pour que cette condition soit réalisée, d'effectuer une *trempe* du système à doser.

7.3 • Méthodes physiques

La concentration de l'espèce étudiée est déterminée à partir de la mesure d'une grandeur physique (optique, mécanique, électrique, ...) opportunément choisie.

Par rapport aux méthodes chimiques, les méthodes physiques offrent de nombreux avantages :
• Elles permettent des mesures en continu.
• Elles ne nécessitent que de faibles quantités de réactifs.
• Elles ne perturbent généralement pas le système réactionnel.
• Certaines ont une très faible inertie et permettent donc de suivre des réactions très rapides.
• Certaines ont une très grande sensibilité et permettent donc d'étudier des réactifs en très faibles concentrations.

Examinons quelques exemples.

7.3.1. Mesure de pression

Lorsque la réaction s'accompagne d'une variation de la quantité de matière gazeuse, l'étude de la pression totale p du mélange gazeux, **à température T et volume V constants**, permet de suivre l'évolution du mélange assimilé à un mélange idéal de gaz parfaits : la pression totale p et la quantité totale de matière gazeuse, n_{gaz}, sont reliées par l'équation d'état des gaz parfaits :

$$p \,.\, V = n_{gaz} \,.\, R \,.\, T$$

Or, à tout instant, n_{gaz} peut être mise sous la forme :

$$n_{gaz} = \sum_{i,\,gaz} n_i = \sum_{i,\,gaz} (n_i(0) + \nu_i \,.\, \xi) = n_{gaz}(0) + \xi \,.\left(\sum_{i,\,gaz} \nu_i\right)$$

D'où : $$p = n_{gaz} \,.\, \frac{R \,.\, T}{V} = n_{gaz}(0) \,.\, \frac{R \,.\, T}{V} + \xi \,.\left(\sum_{i,\,gaz} \nu_i\right) .\, \frac{R \,.\, T}{V}$$

La dérivation par rapport au temps, donne, puisque T et V sont constants :

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t} \,.\left(\sum_{i,\,gaz} \nu_i\right) .\, \frac{R \,.\, T}{V}$$

Pour une réaction se déroulant à température et volume constants et telle que $\sum_{i,\,gaz} \nu_i$ soit différent de 0, la dérivée temporelle de la pression totale est proportionnelle à la vitesse volumique v de réaction(*) :

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t} = \left(\sum_{i,\,gaz} \nu_i\right) .\, R \,.\, T \,.\, v \qquad \textbf{(3.15)}$$

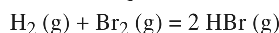
(*) • Pour la réaction d'équation :


$2\ N_2O_5\ (g) = 4\ NO_2\ (g) + O_2\ (g)$

$\sum_{i,\,gaz} \nu_i = (-2) + (+4) + (+1) = +3$

Donc : $v = \frac{+1}{3R \,.\, T} \,.\left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t}\right)$

• La réaction d'équation :


$H_2\ (g) + Br_2\ (g) = 2\ HBr\ (g)$

pour laquelle $\sum_{i,\,gaz} \nu_i = 0$ ne peut pas être suivie par une méthode manométrique.

APPLICATION 2
Décomposition du chlorure de sulfuryle

Le chlorure de sulfuryle se décompose en phase gazeuse à 320 °C suivant la réaction d'équation :


$SO_2Cl_2\ (g) = SO_2\ (g) + Cl_2\ (g)$

Afin d'étudier cette réaction, une certaine quantité de chlorure de sulfuryle est introduite dans un récipient de volume V constant, maintenu à 320 °C. On mesure alors la pression totale p dans le récipient en fonction du temps, ce qui conduit aux résultats suivants :

t(s)	0	100	210	250	350	380	450
p(kPa)	51,9	62,8	72,2	74,6	80,0	82,6	85,0

1) *Soit ξ_V l'avancement volumique de la dissociation du chlorure de sulfuryle. Exprimer la pression totale p en fonction de ξ_V de p_0 et de T.*

2) *Tracer la courbe donnant p en fonction du temps. Déterminer graphiquement la vitesse volumique initiale de la réaction, puis en déduire les vitesses volumique de formation de SO_2 et de SO_2Cl_2 à cet instant.*

1) Faisons un bilan de matière pour les différents participants à la réaction.

corps	SO_2Cl_2	SO_2	Cl_2	total gaz
quantité à $t = 0$	n_0	0	0	n_0
quantité à t	$n_0 - \xi$	ξ	ξ	$n_0 + \xi$

La quantité totale de gaz est $(n_0 + \xi)$ car $\sum_{i,\,gaz} \nu_i = 1$.

D'après l'équation d'état des gaz parfaits :

$$p = (n_0 + \xi) . \frac{R . T}{V} = p_0 + \xi_V . R . T$$

2) La pente de la tangente à l'origine à la courbe $p(t)$ est égale à 0,12 kPa . s^{-1}.

Pour passer à la vitesse volumique $v(0)$ (**3.15**), il suffit de diviser ce résultat par le produit $R . T$. On obtient ainsi la vitesse volumique en mol . **m^{-3}**. s^{-1} car l'unité de volume du système international d'unités est le mètre cube et non le litre.

Pour obtenir les unités usuelles en Chimie, il faut diviser le résultat par 10^3, puisque $1 \text{ m}^3 = 10^3$ L :

$$v_{f\,SO_2} = + \frac{d\xi_V}{dt} \text{, alors que } v_{f\,SO_2Cl_2} = - \frac{d\xi_V}{dt}$$

Donc : $v_{f\,SO_2} = - v_{f\,SO_2Cl_2} = 24$ µmol . L^{-1} . s^{-1}

Pour s'entraîner : ex. 11

7.3.2. Mesure de conductance

De nombreuses réactions mettent en jeu des ions qui sont les seuls porteurs de charge en solution. Lorsque leur concentration varie ou lorsque leur nature change, la conductivité de la solution est modifiée. Ainsi, l'hydrolyse du 2-chloro-2-méthylpropane selon l'équation :



$$(CH_3)_3CCl + H_2O = (CH_3)_3COH + H^+ + Cl^-$$

s'accompagne d'une augmentation de la conductivité du milieu.

L'évolution du système peut donc être suivie par des mesures de conductance(*).

Le principe de la conductimétrie est présenté dans l'annexe 2.

(*) La mesure du pH du milieu pourrait être envisagée mais c'est une mauvaise méthode car la mesure de la concentration en ions hydronium est alors trop peu précise.

7.3.3. Mesure d'absorbance

Pour des solutions suffisamment diluées, la loi de Beer-Lambert (*cf. annexe* 1) donne l'expression de l'absorbance A de la solution, en fonction des concentrations c_i des espèces susceptibles d'absorber la radiation utilisée :

Loi de Beer-Lambert : $A(\lambda) = \sum_i A_i(\lambda) = \ell . \sum_i \varepsilon_i(\lambda) . c_i$.

Or, à tout instant, c_i peut être mis sous la forme : $c_i(t) = c_i(0) + \nu_i . \xi_V(t)$.

Donc : $$A(t) = \ell . \sum_i \varepsilon_i(\lambda) . c_i(t) = \ell . \sum_i \varepsilon_i(\lambda) . (c_i(0) + \nu_i . \xi_V(t))$$

$$A(t) = \ell . \sum_i \varepsilon_i(\lambda) . c_i(0) + \ell . \left(\sum_i \nu_i . \varepsilon_i(\lambda)\right) . \xi_V(t)$$

La dérivation par rapport au temps, donne, puisque ℓ et $\varepsilon_i(\lambda)$ sont constants :

$$\frac{dA}{dt} = \ell . \left(\sum_i \nu_i . \varepsilon_i\right) . \frac{d\xi_V}{dt}$$

Pour une réaction se déroulant à température constante et mettant en jeu un ou plusieurs constituants absorbant la radiation de longueur d'onde λ, la dérivée temporelle de l'absorbance est proportionnelle à la vitesse volumique v de réaction(*) :

$$\frac{dA}{dt} = \ell . \left(\sum_i \nu_i . \varepsilon_i\right) . v \qquad \textbf{(3.16)}$$

(*) La loi de Beer-Lambert s'applique également aux rayonnements ultraviolet et infrarouge. En utilisant des spectrophotomètres adaptés à ces rayonnements, il est possible de généraliser l'usage de cette méthode.

Pour s'entraîner : ex. 12

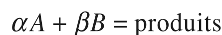
8 Détermination des ordres partiels

8.1 • Problème

Nous admettons, dans ce qui suit, que l'ordre courant est égal à l'ordre initial. Si la vitesse de la réaction dépend des concentrations de plusieurs réactifs, la détermination des ordres partiels nécessite plusieurs séries d'expériences. Ces expériences sont réalisées à la même température, mais diffèrent par la composition du mélange réactionnel initial. Examinons l'influence de la composition dans deux cas extrêmes : celui des mélanges stœchiométriques et celui où un réactif est en net défaut par rapport aux autres.

8.2 • Utilisation de mélanges stœchiométriques

Soit une réaction d'équation :



$$\alpha A + \beta B = \text{produits}$$

d'ordre p par rapport à A et q par rapport à B.

Le mélange initial est stœchiométrique si les concentrations initiales a et b sont telles que : $\frac{a}{\alpha} = \frac{b}{\beta}$.

Les concentrations sont alors à tout instant telles que :

$$\frac{[A](t)}{\alpha} = \frac{[B](t)}{\beta}$$

Reportons dans l'expression générale de la vitesse volumique :

$$v = k \,.\, [A]^p \,.\, [B]^q = k \,.\, (\beta / \alpha)^q \,.\, [A]^{p+q}$$

D'où : $$v = \frac{1}{-\alpha} \,.\, \frac{\mathrm{d}[A]}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{-\beta} \,.\, \frac{\mathrm{d}[B]}{\mathrm{d}t} = k \,.\, \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^q \,.\, [A]^{p+q}$$

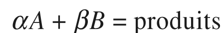
Soit : $$\frac{1}{-\alpha} \,.\, \frac{\mathrm{d}[A]}{\mathrm{d}t} = k \,.\, \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^q \,.\, [A]^{p+q} = k_{\text{app}} \,.\, [A]^{p+q}$$

La vitesse de la réaction est la même que celle d'une réaction d'ordre $(p + q)$ par rapport à A et de constante de vitesse apparente $k_{\text{app}} = k \,.\, \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^q$.

L'utilisation de mélanges stœchiométriques permet la détermination de l'ordre global ($p + q$).

8.3 • Dégénérescence de l'ordre

Soit une réaction d'équation :



$$\alpha A + \beta B = \text{produits}$$

d'ordre p par rapport à A et q par rapport à B.

$$v = k \,.\, [A]^p \,.\, [B]^q = k \,.\, (a - \alpha \,.\, \xi_V)^p \,.\, (b - \beta \,.\, \xi_V)^q$$

Si le mélange initial comporte un excès du réactif A par rapport au réactif B, B constitue le réactif limitant : la réaction s'arrête quand B est entièrement consommé.

La valeur maximale de ξ_V est celle qui annule $[B]$, soit :

$$(\xi_V)_{\max} = b / \beta$$

$[A]$ est minimal pour $(\xi_V)_{max}$ et $[A]_{min} = (a - \alpha \,.\, (\xi_V)_{max}) = (a - (\alpha / \beta) \,.\, b)$.

Supposons à présent que le mélange initial comporte un **grand** excès du réactif A par rapport au réactif B, c'est-à-dire que $(a / \alpha) >> (b / \beta)$.

Alors $[A]_{min} = (a - (\alpha / \beta) \,.\, b) \approx a$;

à tout instant : $[A](t) \approx [A](0) = a$

Donc : $v = k \,.\, [A]^p \,.\, [B]^q \approx k \,.\, (a)^p \,.\, [B]^q = k_{app} \,.\, [B]^q$

L'ordre global apparent de la réaction n'est plus $(p + q)$, mais seulement q : on dit qu'il y a *dégénérescence de l'ordre par rapport au réactif en excès*. La concentration du réactif en excès intervient néanmoins sur la vitesse de la réaction par l'intermédiaire de k_{app} , constante apparente de vitesse.

Quand un réactif garde une concentration pratiquement constante, l'ordre partiel par rapport à ce réactif n'intervient plus dans l'ordre global apparent de la réaction : on dit qu'il y a *dégénérescence de l'ordre par rapport au réactif en excès*.

En utilisant un excès de tous les réactifs sauf un, il est ainsi possible d'étudier la vitesse de la réaction en fonction de la concentration du seul réactif limitant. On peut alors déterminer l'ordre partiel par rapport à ce réactif.

8.4 • Détermination de l'ordre

Toutes les méthodes exposées supposent que la vitesse de la réaction ne dépende que d'une seule concentration.

8.4.1. Méthode des temps de demi-réaction

La manière dont le temps de demi-réaction, $\tau_{1/2}$, dépend de la concentration initiale est aussi caractéristique de l'ordre de la réaction et permet la détermination de cet ordre.

Généralisons les résultats établis au *paragraphe* 6 pour les ordres 1 et 2 (*doc*. 22).

• Pour une réaction d'ordre 1, le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale.

• Pour une réaction d'ordre 2, le temps de demi-réaction est inversement proportionnel à la concentration initiale.

Doc. 22 Ordre et temps de demi-réaction.

Expression du temps de demi-réaction

Soit une réaction dont la vitesse peut s'exprimer en fonction de la concentration du seul réactif A (soit par dégénérescence, soit en utilisant des mélanges stœchiométriques) ; elle est d'ordre p par rapport à ce réactif A. Les définitions de v et de l'ordre fournissent la relation :

$$v = \frac{1}{-\alpha} \,.\, \frac{d[A]}{dt} = k \,.\, [A]^p$$

qui conduit, après séparation des variables, à l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d[A]}{[A]^p} = -\alpha \,.\, k \,.\, dt$$

Pour intégrer cette relation, il faut envisager deux cas, selon que p est égal ou différent de 1.

• $\boldsymbol{p = 1}$ **:** Ce cas a été développé au *paragraphe* 6.2. :

Pour une réaction d'ordre 1, $\tau_{1/2}$ est indépendant de la concentration initiale :

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{\alpha \,.\, k}$$

• $p \neq 1$ **:** L'équation $\frac{1}{[A]^p} \cdot \frac{d[A]}{dt} = -\alpha \,.\, k$ s'intègre alors en :

$$\frac{1}{p-1}\left(\frac{1}{[A]^{p-1}} - \frac{1}{[A]_0^{p-1}}\right) = \alpha \,.\, k \,.\, t$$

Pour $t = \tau_{1/2}$, $[A] = [A]_0 / 2$. Donc : $\frac{1}{p-1}\left(\frac{2^{p-1}}{[A]_0^{p-1}} - \frac{1}{[A]_0^{p-1}}\right) = \alpha \,.\, k \,.\, \tau_{1/2}$ soit :

$$\tau_{1/2} = \frac{(2^{p-1}-1)}{\alpha \,.\, k \,.\, (p-1)} \cdot \frac{1}{[A]_0^{p-1}} \qquad \textbf{(3.17)}$$

Le temps de demi-réaction d'une réaction d'ordre p ($p \neq 1$) est inversement proportionnel à la concentration initiale à la puissance ($p - 1$).

■ En remarquant que, pour $p = 1$, $[A]_0^{p-1} = 1$, on peut retenir le résultat général suivant :

Quel que soit l'ordre p de la réaction, le temps de demi-réaction est inversement proportionnel à la concentration initiale à la puissance ($p - 1$).

En pratique, p est déterminé à partir de la représentation graphique de $\ln(\tau_{1/2})$ en fonction de $\ln([A]_0)$ qui fournit une droite de pente $(1 - p)$.

APPLICATION 3

Oxydation des ions étain (II) par les ions fer (III)

1) *L'oxydation des ions Sn^{2+} par les ions Fe^{3+} a pour équation :* $2\, Fe^{3+} + Sn^{2+} = 2\, Fe^{2+} + Sn^{4+}$

L'expérience montre que cette réaction est totale et que sa vitesse est de la forme :

$$v = k \,.\, [Fe^{3+}]^a \,.\, [Sn^{2+}]^b$$

Différentes expériences montrent que :

– en présence d'un grand excès d'ions Fe^{3+}, le temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$ est indépendant de la concentration initiale en ions étain $[Sn^{2+}]_0$;

– en revanche, si on réalise des mélanges stœchiométriques, $\tau_{1/2}$ varie avec $[Sn^{2+}]_0$ selon :

$[Sn^{2+}]_0$	C	$1{,}50\ C$	$2{,}00 \,.\, C$	$3{,}00 \,.\, C$
$\tau_{1/2}$	θ	$0{,}44 \,.\, \theta$	$0{,}25 \,.\, \theta$	$0{,}11 \,.\, \theta$

Déduire de ces renseignements les valeurs de a et b.

2) *Comment varie, en fonction de la concentration initiale $[Fe^{3+}]_0$, le temps de demi-réaction dans des mélanges où les ions Sn^{2+} sont en grand excès ?*

1) • En présence d'un grand excès d'ions Fe^{3+}, il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à ces ions ; alors :

$$v = k \,.\, [Fe^{3+}]^a \,.\, [Sn^{2+}]^b$$
$$v \approx k \,.\, [Fe^{3+}]_0^a \,.\, [Sn^{2+}]^b = k_{app} \,.\, [Sn^{2+}]^b$$

$\tau_{1/2}$ est donc le temps de demi-réaction pour les ions Sn^{2+} ; $\tau_{1/2}$ étant indépendant de la concentration initiale $[Sn^{2+}]_0$, la réaction est donc du premier ordre par rapport aux ions Sn^{2+}.

• L'utilisation de mélanges stœchiométriques c'est-à-dire tels que $[Fe^{3+}]_0 = 2[Sn^{2+}]_0$, permet d'écrire v sous la forme :

$$v = k \,.\, [Fe^{3+}]^a \,.\, [Sn^{2+}]^b = k \,.\, 2^a \,.\, [Sn^{2+}]^{a+1}$$

La représentation graphique de $\ln(\tau_{1/2})$ en fonction de $\ln([Sn^{2+}]_0)$ fournit une droite de pente – 2.

Or, d'après la relation **(3.17)** cette pente doit être égale à $1 - (1 + a)$. On en déduit $a = 2$.

La réaction est donc du premier ordre par rapport aux ions Sn^{2+} et du second ordre par rapport aux ions Fe^{3+}.

<u>Remarque</u> : Les ordres partiels sont ici égaux aux nombres stœchiométriques, mais cette égalité est tout à fait exceptionnelle.

2) En présence d'un grand excès d'ions Sn^{2+}, il y a dégénérescence de l'ordre par rapport aux ions Sn^{2+} ; alors :

$$v = k \, . \, [Fe^{3+}]^2 \, . \, [Sn^{2+}]$$

$$v \approx k \, . \, [Fe^{3+}]^2 \, . \, [Sn^{2+}]_0 = k'_{app} \, . \, [Fe^{3+}]^2$$

La réaction étant du second ordre par rapport aux ions Fe^{3+}, $\tau_{1/2}$, temps de demi-réaction pour les ions Fe^{3+}, est inversement proportionnel à la concentration initiale $[Fe^{3+}]_0$.

Pour s'entraîner : ex. 13

8.4.2. Méthode différentielle

Cette méthode est utilisée lorsque l'étude expérimentale de la réaction a fourni la concentration $[A]$ en fonction du temps : on trace la courbe représentant $[A]$ en fonction de t et on détermine la vitesse de disparition de A à différents instants.
Si la réaction admet un ordre, on doit avoir : $v = k \, . \, [A]^p$.
Soit : $\ln v(t) = \ln k + p \, . \ln [A](t)$

Si la réaction admet un ordre *p*, la courbe représentant ln *v* en fonction de ln[*A*] est une droite de pente *p*.

Cette méthode permet donc à la fois de vérifier si la réaction admet un ordre et de déterminer celui-ci, que celui-ci soit simple ou non. L'ordonnée à l'origine valant $\ln k$, cette méthode permet aussi de déterminer k.

► ***Pour s'entraîner : ex. 13.***

8.4.3. Méthode intégrale

Dans cette méthode, on fait une hypothèse sur la valeur de *p*, ordre de la réaction ; on intègre l'équation différentielle obtenue :

$$\frac{1}{-\alpha} \, . \, \frac{d[A]}{dt} = k \, . \, [A]^p$$

On détermine ainsi la fonction $F_p([A])$ dont la représentation en fonction du temps serait linéaire (*doc.* 23).

ordre	réprésentation linéarisée
0	$[A] = [A]_0 - \alpha . k . t$
1	$\ln [A](t) = \ln [A]_0 - \alpha . k . t$
2	$\frac{1}{[A]} = \alpha . k . t + \frac{1}{[A]_0}$

Doc. 23 Représentation linéarisée pour les ordres 0, 1 et 2 dans le cas d'une réaction d'équation :

$\alpha A \rightarrow$ produits

On trace la courbe correspondante grâce aux valeurs expérimentales : l'hypothèse faite est vérifiée si la courbe obtenue est une droite, compte tenu des incertitudes entachant les valeurs expérimentales. On peut compléter (ou remplacer) le tracé de la courbe par une méthode de régression linéaire dont disposent actuellement toutes les calculatrices scientifiques ; l'hypothèse faite est vérifiée si la valeur absolue du coefficient de corrélation est très proche de 1.

La méthode intégrale n'est en fait utilisable que pour les ordres simples, entier ou demi-entier. Dans les problèmes, elle est souvent mise en œuvre pour *vérifier* l'ordre proposé par l'énoncé.

8.4.4. Méthode des vitesses initiales

On réalise une série d'expériences à la même température : dans chacune d'elles, on étudie l'évolution de la concentration $[A]$ à partir d'une concentration initiale, $[A]_0$, connue.

On en déduit la valeur de la vitesse initiale v_0 , en déterminant la pente de la tangente à l'origine à la courbe $[A](t)$. À partir de diverses valeurs de $[A]_0$, on obtient diverses valeurs de v_0 .

Or par hypothèse, $v_0 = k \cdot [A]_0^p$. En traçant $\ln v_0 = f(\ln [A]_0)$, on obtient une droite de pente p et d'ordonnée à l'origine égale à ln k.

Notons que **cette méthode permet de déterminer l'ordre initial de la réaction et pas son ordre courant** ; il faut ensuite vérifier si ces deux notions coïncident.

***Pour s'entraîner :* ex. 15**

CQFR

Description d'un système

• Soit un mélange **homogène** des constituants B_1 , B_2,..., B_n , occupant un volume V ; par définition :

• la fraction molaire x_i du constituant B_i est le quotient de sa quantité de matière par la quantité totale de matière de la phase :
$$x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \ldots + n_n} = \frac{n_i}{\sum_{k=1}^{k=n} n_k}$$

• la concentration molaire c_i ou $[B_i]$ de B_i est le quotient de sa quantité par le volume total V de la phase :
$$c_i = \frac{n_i}{V}$$

• Dans le cas d'une phase gazeuse, on peut également utiliser les pressions partielles.
Soit un mélange des constituants gazeux B_1 , B_2,..., B_n , occupant le volume total V à la température T. Par définition, la pression partielle p_i du constituant gazeux B_i dans un récipient de volume V est la pression qu'il exercerait sur les parois de ce récipient s'il s'y trouvait seul.

• Si le gaz est décrit par l'équation d'état des gaz parfait, la pression partielle est définie par : $p_i = n_i \cdot \frac{R \cdot T}{V}$.

• ***Loi de Dalton***
Dans un mélange idéal de gaz parfaits, la pression totale est la somme des pressions partielles de tous les gaz présents :
$$p = \sum_i p_i = \left(\sum_i n_i\right) \cdot \frac{R \cdot T}{V}$$

Avancement de réaction d'un système

• L'équation d'une réaction chimique : $|\nu_1| . B_1 + |\nu_2| . B_2 + \ldots = \nu_i . B_i + \nu_j . B_j + \ldots$ peut être écrite :
$$0 = \sum_i \nu_i . B_i$$

• Dans cette écriture, ν_i est le nombre stœchiométrique *algébrique* du constituant B_i.
ν_i est positif si B_i est un produit de la réaction ; ν_i est négatif si B_i est un réactif de la réaction .

• Dans un système fermé, siège d'une réaction unique d'équation $0 = \sum_i \nu_i . B_i$, le quotient $\frac{\Delta n_i}{\nu_i}$, indépendant du constituant B_i considéré, caractérise le déroulement de la réaction dans le système étudié : il est appelé *variation d'avancement de réaction* entre t et $t + \Delta t$ et noté $\Delta\xi$.
En posant $\xi(0) = 0$, on a alors :
$$n_i(t) = n_i(0) + \nu_i . \xi \; ; \quad \text{soit} \quad dn_i = \nu_i . d\xi$$

Vitesses

La vitesse de formation d'un constituant est égale à la dérivée temporelle de sa quantité de matière ; sa vitesse de disparition est l'opposée de sa vitesse de formation.

Pour un système **fermé, de composition uniforme et** de volume V, la vitesse volumique v de la réaction d'équation $0 = \sum_i \nu_i . B_i$ est égale au quotient, par V, de la dérivée temporelle de l'avancement de réaction :
$$v = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{d\xi}{dt}\right) = \frac{1}{V} \cdot \dot{\xi}$$

Facteurs cinétiques

• Les paramètres agissant sur la vitesse d'évolution d'un système chimique sont appelés des **facteurs cinétiques** : c'est le cas de la température et des concentrations.

• La vitesse des réactions diminue généralement quand les concentrations en réactifs diminuent. C'est pourquoi la vitesse des réactions chimiques décroît généralement au fur et à mesure de leur avancement.

• Une réaction admet un ordre si l'expérience montre qu'à température constante, la vitesse volumique de la réaction peut s'exprimer comme une fonction monôme des concentrations en réactifs :

$$v = k.[A]^p.[B]^q \quad \text{pour une réaction d'équation} \quad \alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$$

p et q sont les **ordres partiels** par rapport aux réactifs A et B ; la somme des ordres partiels est **l'ordre global** de la réaction.
k est une grandeur dimensionnée appelée **constante de vitesse.** k dépend de la réaction étudiée et également de la température.
D'après la loi d'Arrhenius : $k = A.\exp\left(\dfrac{-E_a}{R.T}\right)$

E_a est appelée **énergie d'activation**. E_a étant positif ou nul, k croît quand la température croît.

Caractéristiques comparées des réactions d'ordre 0, 1 et 2

Soit une réaction d'équation $\alpha A + \beta B$ = produits, d'ordre p par rapport à A et d'ordre nul par rapport à B.

p	$[A](t)$	représentation linéarisée	$\tau_{1/2}$(*)	unité de k
0	$[A]_0 - \alpha.k.t$	$[A] = [A]_0 - \alpha.k.t$	$\tau_{1/2} = \dfrac{[A]_0}{\alpha.k}$	$mol.L^{-1}.s^{-1}$
1	$[A]_0.\exp(-\alpha.k.t)$	$\ln[A](t) = \ln[A]_0 - \alpha.k.t$	$\tau_{1/2} = \dfrac{\ln 2}{\alpha.k}$	s^{-1}
2	$\dfrac{[A]_0}{1 + \alpha.k.[A]_0.t}$	$\dfrac{1}{[A]} = \alpha.k.t + \dfrac{1}{[A]_0}$	$\tau_{1/2} = \dfrac{1}{\alpha.k.[A]_0}$	$mol^{-1}.L.s^{-1}$

(*) avec A réactif limitant.

Détermination de l'ordre d'une réaction

• L'utilisation de mélanges stœchiométriques permet la détermination de l'ordre global ($p + q$).

• Quand un réactif garde une concentration quasi constante, l'ordre partiel par rapport à ce réactif n'intervient plus dans l'ordre global apparent de la réaction : on dit qu'il y a **dégénérescence de l'ordre** par rapport à ce réactif. Cette méthode permet d'étudier la vitesse en fonction de la concentration d'un seul réactif.

• On appelle *temps de demi-réaction* $\tau_{1/2}$ la durée nécessaire pour consommer la moitié du réactif limitant initialement présent. Quel que soit l'ordre p de la réaction, le temps de demi-réaction est inversement proportionnel à la concentration initiale à la puissance ($p - 1$).

• ***Méthode différentielle***
Si la réaction admet un ordre p, la courbe représentant ln v en fonction de ln[A] est une droite de pente p.

• ***Méthode intégrale***
On fait une hypothèse sur l'ordre p de la réaction ; soit $F_p(A)$ la représentation linéarisée associée. On trace la courbe correspondante grâce aux valeurs expérimentales : l'hypothèse faite est vérifiée si la courbe obtenue est une droite.

Exercices

Applications directes du cours

1 Quantité et fraction molaire

1 • Montrer que, dans un mélange, les fractions molaires des différents constituants ne sont pas indépendantes les unes des autres. En déduire une relation entre les variations élémentaires de ces fractions. **SOS**

2 • Quelles sont les fractions molaires de dihydrogène et de monoxyde de carbone CO, dans un mélange stœchiométrique pour la réaction de synthèse du méthanol CH_3OH ? Les mélanges suivants sont-ils stœchiométriques pour cette réaction ? **SOS**

a. $x(H_2) = x(CO) = 0{,}5$;

b. $x(H_2) = 0{,}4$; $x(CO) = 0{,}2$; $x(CH_3OH) = 0{,}4$.

SOS : 1 • *Utiliser le fait que la différentielle d'une constante est nulle.*
2 • *Écrire l'équation de la réaction.*

2 Pressions partielles

1 • Rappeler la définition de la pression partielle d'un gaz. Exprimer la pression partielle d'un gaz parfait. Quelle relation existe-t-il entre la pression totale et les pressions partielles dans le cas d'un mélange idéal de gaz parfaits ? Exprimer la pression partielle d'un gaz en fonction de la pression totale.

2 • *Application :* Les pressions partielles des principaux constituants de l'atmosphère vénusienne sont : $p(CO_2) = 95$ bar ; $p(N_2) = 3{,}5$ bar ; $p(Ar) = 0{,}6$ bar ; $p(O_2) = 0{,}3$ bar. Calculer la pression totale et la masse molaire moyenne de cette atmosphère. **SOS**

SOS : 2 • *Calculer les fractions molaires. La masse molaire moyenne $\overline{M}$ d'un mélange est donnée par : $\overline{M} = \sum_i x_i \,.\, M_i$.*

3 Quantité et fraction molaire

1 • On considère que l'air est un mélange ne comportant que du diazote et du dioxygène. Sachant que $x(N_2) = 0{,}79$, déterminer la masse molaire moyenne de l'air. **SOS**

2 • On considère la combustion du propane en dioxyde de carbone et eau. Écrire l'équation de la réaction. Quelle doit être la fraction molaire initiale du propane dans un mélange propane - dioxygène pour que ce mélange soit stœchiométrique ? Quelle doit être cette fraction molaire pour un mélange stœchiométrique propane-air ? **SOS**

SOS : 1 • *La masse molaire moyenne $\overline{M}$ d'un mélange est donnée par : $\overline{M} = \sum_i x_i \,.\, M_i$.*
2 • *Relier le rapport des fractions molaires au rapport des quantités de matière.*

4 Utilisation de l'avancement de réaction

On considère la réaction totale d'oxydation de l'ammoniac par le dioxygène qui donne du monoxyde d'azote NO et de la vapeur d'eau à partir d'un mélange comportant initialement 18 mol d'ammoniac et 20 mol de dioxygène.

1 • Écrire l'équation de la réaction en faisant intervenir les nombres stœchiométriques entiers les plus petits possibles. Soit ξ l'avancement correspondant. Exprimer, en fonction de ξ, la composition du système. Faire l'application numérique pour $\xi = 3{,}5$ mol, puis $\xi = 4{,}2$ mol. Conclure. **SOS**

2 • Quelle est la valeur maximale de ξ ? Quelle est la composition du mélange réactionnel à la fin de la réaction ? **SOS**

3 • Quelle quantité de dioxygène devrait comporter le mélange initial pour être stœchiométrique ? **SOS**

SOS : 1 • *Faire apparaître des nombres stœchiométriques algébriques ; noter que les quantités de matière sont toujours supérieures ou égales à* 0.
2 • *Chercher le réactif limitant.*
3 • *Dans un mélange stœchiométrique, les réactifs sont dans les proportions stœchiométriques.*

5 Fraction molaire et avancement

1 • On considère la réaction de déshydrogénation de l'heptane C_7H_{16} en toluène $C_6H_5\text{–}CH_3$ qui a lieu à une température suffisamment élevée pour que tous les constituants soient gazeux.

a. Écrire l'équation de la réaction en faisant intervenir les nombres stœchiométriques entiers les plus petits possibles.

b. Exprimer, en fonction de ξ, la composition du système, puis les fractions molaires des différents constituants.

2 • On considère la réaction de pyrolyse du méthane qui donne du *noir de carbone solide* et du dihydrogène.

a. Écrire l'équation de la réaction en faisant intervenir les nombres stœchiométriques entiers les plus petits possibles.

b. Exprimer, en fonction de ξ, la composition du système, puis les fractions molaires, dans la phase gazeuse. **SOS**

SOS : *Écrire l'équation et faire un tableau des quantités de matière des différents constituants en fonction de ξ. Préciser leur état physique. Exprimer la quantité totale de matière gazeuse en fonction de ξ.*

6 Décomposition de l'anion peroxodisulfate

Les anions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ sont instables en solution aqueuse car ils oxydent lentement l'eau en dioxygène.

1 • Écrire l'équation de la réaction traduisant cette instabilité, sachant que des ions sulfate sont formés.
Pour étudier la cinétique de la réaction de décomposition des ions peroxodisulfate, on suit l'évolution d'une solution de peroxodisulfate de sodium $Na_2S_2O_8$ de concentration initiale $C_0 = 10{,}0\ \text{mmol.L}^{-1}$. Le tableau ci-dessous donne la concentration C en ions $S_2O_8^{2-}$ en fonction du temps, à 80 °C.

t (min)	0	50	100	150	200	250
$C(t)$ (mmol.L^{-1})	10,0	7,80	6,05	4,72	3,68	2,86

2 • a. Montrer que ces résultats sont compatibles avec une cinétique d'ordre 1. **SOS**

b. Déterminer la valeur de la constante de vitesse à cette température.

3 • a. L'énergie d'activation de cette réaction est $E_a = 140\ \text{kJ.mol}^{-1}$. Pendant quelle durée peut-on conserver, à 25 °C, la solution titrée de concentration $C_0 = 10{,}0\ \text{mmol.L}^{-1}$ dont la concentration doit être connue à 1 % près ? **SOS**

b. Quelle serait cette durée pour une solution 10 fois plus concentrée ?

(D'après Concours Centrale-Supelec.)

SOS : 2 • a. *et* **b.** *Utiliser la représentation linéarisée associée à l'ordre* 1.
3 • a. *Utiliser la loi d'Arrhenius ; la variation de concentration tolérable est une variation relative.*

7 Décomposition de N_2O_5

L'expérience montre que la réaction suivante, en phase gazeuse :



$$N_2O_5\ (g) = 2\ NO_2\ (g) + 1/2\ O_2\ (g)$$

réalisée aux environs de 160 °C, est du premier ordre par rapport au pentaoxyde de diazote N_2O_5. Soit k_1, la constante de vitesse pour une température donnée. On négligera, dans le domaine de température envisagé, la dissociation et la dimérisation du dioxyde d'azote.

1 • Établir la relation donnant $[N_2O_5]$ en fonction du temps et de la concentration initiale $[N_2O_5]_0$.

2 • Cette expérience est réalisée à 160 °C dans un récipient de volume constant ; au bout de 3 secondes, deux tiers de N_2O_5 initialement introduit ont été décomposés. Calculer, à cette température, la valeur de la constante de vitesse k_1 en précisant l'unité.

3 • Calculer le temps de demi-réaction à cette température ; quel serait-il si la concentration initiale $[N_2O_5]_0$ avait été doublée ?

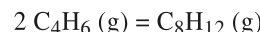
4 • La constante k_1 suit la loi d'Arrhenius :

$$k = A\ .\ \exp(-E_a / R\ .\ T)$$

L'énergie d'activation est $E_a = 103\ \text{kJ.mol}^{-1}$. Calculer k'_1, constante de vitesse à la température θ à laquelle il faut effectuer la réaction précédente pour que 95 % du pentaoxyde de diazote initial soit décomposé au bout de 3 secondes. Déterminer cette température θ et calculer le nouveau temps de demi-réaction.

8 Dimérisation du butadiène

À température élevée et en phase gazeuse, le buta-1,3-diène se dimérise en 4-vinylcyclohexène suivant la réaction totale d'équation :



$$2\ C_4H_6\ (g) = C_8H_{12}\ (g)$$

Afin d'étudier cette réaction, une certaine quantité de buta-1,3-diène est introduite dans un récipient de volume V constant, maintenu à température constante $T = 326$ K. On mesure alors la pression partielle en butadiène p_B dans le récipient en fonction du temps.

t (min)	0	3,25	8,02	12,18	17,3	24,55
p_B (bar)	0,843	0,807	0,756	0,715	0,670	0,615

t (min)	33,0	43,0	55,08	68,05	90,1	119
p_B (bar)	0,565	0,520	0,465	0,423	0,366	0,311

1 • Montrer, en utilisant la loi des gaz parfaits, que la connaissance de la pression initiale p_B et de la température T suffit pour calculer la concentration initiale C_B en buta-1,3-diène.

2 • a. Montrer que les résultats sont compatibles avec une cinétique d'ordre 2. **SOS**
b. Déterminer la valeur de la constante de vitesse à cette température.
c. Déterminer le temps de demi-réaction du système précédent.
d. On admet souvent qu'une réaction est pratiquement terminée lorsque au moins 99 % du réactif limitant a été consommé. Déterminer la durée d'évolution du système précédent ; exprimer cette durée en fonction du temps de demi-réaction.

SOS : 2 • a. *et* **b.** *Utiliser la représentation linéarisée associée à l'ordre* 2.

Exercices

9 Saponification de l'éthanoate d'éthyle

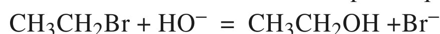
La saponification de l'éthanoate d'éthyle est d'ordre 1 par rapport à chacun des réactifs. Dans un mélange stœchiométrique, où les réactifs ont chacun une concentration initiale égale à 20 mmol . L^{-1}, on suit le déroulement de la réaction par dosage acido-basique.

1 • Au bout de 20 min, on prélève 100 mL de la solution que l'on dilue dans l'eau froide et l'on dose la soude restante par une solution d'acide chlorhydrique à 0,100 mol . L^{-1}. L'équivalence est obtenue pour 6,15 mL. Calculer la constante de vitesse de la réaction.

2 • Quel volume v' d'acide faut-il verser pour doser un échantillon de 100 mL prélevé 20 minutes plus tard ? Au bout de combien de temps la saponification est-elle totale à 1 % près ?

10 Substitution sur le bromoéthane

On étudie, à 25° C, l'action d'une solution de soude diluée sur le bromoéthane ; la réaction totale a pour équation :



$$CH_3CH_2Br + HO^- = CH_3CH_2OH + Br^-$$

On utilise des mélanges stœchiométriques en bromoéthane et en ion hydroxyde. Soit C_0 la concentration initiale commune des deux réactifs. Le tableau ci-dessous donne les temps de demi-réaction pour différentes valeurs de C_0.

C_0 (mmol . L^{-1})	10	25	50	75	100
$\tau_{1/2}$ (min)	1110	445	220	150	110

1 • a. Démontrer que ces données sont compatibles avec une réaction d'ordre 1 par rapport à chacun des réactifs. **SOS**

b. Déterminer la constante de vitesse de la réaction.

2 • L'énergie d'activation de la réaction est E_a = 89 kJ . mol^{-1}. En déduire le temps de demi-réaction à 40 °C lors d'une expérience où C_0 vaut 50 mmol . L^{-1} **SOS**

3 • On réalise à présent une expérience à 25° C où les concentrations initiales des deux réactifs sont différentes :

$$[EtBr] = a \ ; \ [HO^-] = b$$

a. Établir l'équation différentielle reliant l'avancement volumique de la réaction ξ_V au temps t.

b. En utilisant l'identité :

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{(b-a)}\left(\frac{1}{(a-x)} - \frac{1}{(b-x)}\right)$$

établir la relation entre a, b, ξ_V et t.

c. Exprimer littéralement le temps de demi-réaction de ce système.

Application :

$[EtBr] = a = 25$ mmol . L^{-1} ; $[HO^-] = b = 100$ mmol . L^{-1}.

Donnée : R = 8,314 J . K^{-1} . mol^{-1}.

SOS : 1 • a. *Établir la relation entre C_0 et $\tau_{1/2}$ dans le cas d'une réaction d'ordre 2.*

2 • *Relier $\tau_{1/2}$ à T.*

11 Réalisation d'une atmosphère artificielle

La décomposition de l'oxyde de diazote N_2O a pour équation :

$$N_2O\ (g) = N_2\ (g) + 1/2\ O_2\ (g)$$

Elle a été proposée pour obtenir une atmosphère convenable dans les capsules spatiales. Tanaka et Ozaki ont étudié sa cinétique en introduisant dans un récipient de volume V constant, préalablement vidé, une quantité a d'oxyde de diazote, et en mesurant la pression totale à l'intérieur de l'enceinte en fonction du temps. L'expérience, faite à température constante, a donné les résultats suivants, la pression p étant mesurée en bar :

t (min)	0	12	25	45	90
p (bar)	1,000	1,062	1,120	1,195	1,314

1 • Pourquoi est-il nécessaire de procéder à température constante ? Si l'on admet que la réaction est totale, quelle sera la valeur de p au bout d'un temps suffisamment long ?

2 • Soit $\xi(t)$ l'avancement de la dissociation de N_2O. Exprimer la quantité totale de matière n_T à un instant t en fonction de ξ et de a. En appliquant l'équation d'état des gaz parfaits au mélange initial ($t = 0$, $p = p_0$) et à l'instant t, exprimer $\xi(t)$ en fonction de $p(t)$ et de p_0.

3 • Tracer la courbe représentative de $p(t)$; sachant que $V = 3{,}00$ L et que $\theta = 600$ °C, en déduire la composition du mélange réactionnel pour $t = 60$ min.

4 • Déterminer, à partir du graphique, la valeur de la vitesse volumique initiale de la réaction. En déduire les valeurs des vitesses volumiques de formation de tous les participants à cette réaction.

12 Dissociation du complexe $[Fe(phen)_3]^{2+}$ en milieu acide

1 • On considère une solution de complexe $[Fe(phen)_3]^{2+}$ de concentration 1,0 . 10^{-4} mol . L^{-1}. On y ajoute de l'acide chlorhydrique en excès. On suppose, dans cette question, que l'addition d'acide se fait instantanément, à la date $t = 0$. Dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre 1 par rapport au complexe, établir l'expression de la variation de la concentration en complexe en fonction du temps. La constante de vitesse sera notée k.

2 • Le suivi de la réaction est effectué par spectrophotométrie, en mesurant l'absorbance d'une solution de complexe à une longueur d'onde à laquelle seul le complexe absorbe. On considère une solution de concentration 8.10^{-5} mol.L^{-1} en complexe, et 2 mol.L^{-1} en acide chlorhydrique à l'instant $t = 0$. On mesure l'absorbance A à différents instants, la température étant maintenue à 26 °C. Les valeurs sont rassemblées dans le tableau suivant :

t (min)	0	20	35	48	66	85
A	0,937	0,851	0,815	0,757	0,701	0,640

Vérifier que la réaction est bien d'ordre 1 et déterminer la valeur de k à 26 °C (on pourra utiliser une méthode de régression ou bien une méthode graphique).

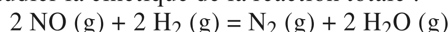
3 • À des températures plus élevées, on peut utiliser la méthode des temps de demi-réaction. Donner la relation entre k et $t_{1/2}$ et déterminer l'énergie d'activation sachant que les mesures donnent la relation :

$$\ln(t_{1/2}) = -\ 44.80 + 14\,900/\,T$$

($t_{1/2}$ étant exprimé en minute et T en kelvin).

13 Réaction entre gaz

Pour étudier la cinétique de la réaction totale :



$$2\ NO\ (g) + 2\ H_2\ (g) = N_2\ (g) + 2\ H_2O\ (g)$$

on réalise deux séries d'expériences à température et volume constants.

Première série d'expériences : Partant de mélanges équimolaires de NO et de H_2 , on détermine $\tau_{1/2}$, temps de demi-réaction en fonction de la pression P_0 du mélange initial. On obtient les résultats suivants (1 torr = 1 mmHg) :

P_0 (torr)	375	350	300	275	250	200
$\tau_{1/2}$ (s)	95	108	148	177	214	334

Déduire de ces résultats l'ordre global de la réaction.

Seconde série d'expériences : On détermine la vitesse initiale v_0 de la réaction en mesurant la variation de pression totale correspondant à un intervalle de temps très court, et constant d'une expérience à l'autre, ce qui permet d'exprimer v_0 en torr.s^{-1}. On obtient pour diverses conditions :

1 • Pression initiale de H_2 = 500 torr.

pression initiale de NO (torr)	400	250	150
v_0 (torr.s^{-1})	183	72	26

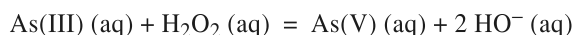
2 • Pression initiale de NO = 500 torr.

pression initiale de NO (torr)	300	200	150
v_0 (torr.s^{-1})	161	107	80

Déduire de ces résultats les ordres partiels par rapport à NO et à H_2 .

14 Oxydation de As(III) par H_2O_2

À 25 °C, on étudie la réaction d'oxydation de As(III) par le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 selon :



$$As(III)\ (aq) + H_2O_2\ (aq)\ =\ As(V)\ (aq) + 2\ HO^-\ (aq)$$

Pour cela, on mesure la concentration de l'arsenic(III) restant en solution en fonction du temps t. On appelle k la constante de vitesse de la réaction de transformation de As(III) en As(V). On néglige les effets de la réaction inverse.

1 • On effectue deux expériences avec la même concentration initiale en peroxyde d'hydrogène.

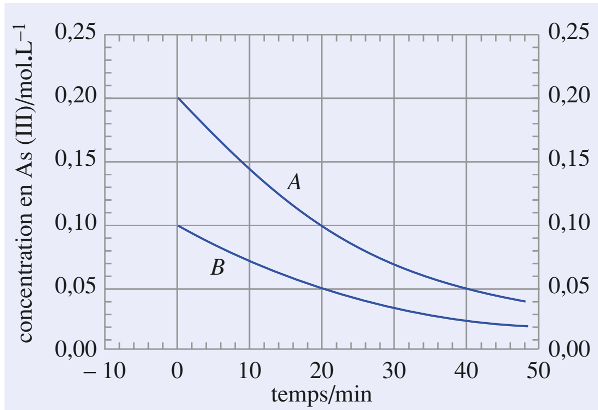
– *Expérience A :* concentration initiale en arsenic [As(III)(aq)] : $C_{0A} = 2{,}0.10^{-1}$ mol.L^{-1} ;

– *Expérience B :* concentration initiale en arsenic [As(III)(aq)] : $C_{0B} = 1{,}0.10^{-1}$ mol.L^{-1}.

La concentration en peroxyde d'hydrogène est grande devant C_{0A}.

À l'aide du graphique ci-dessous, déterminer les vitesses initiales v_{0A} et v_{0B} pour les expériences A et B. On précise que les deux tangentes aux courbes à l'origine coupent l'axe des temps au même instant (t = 30 min).

En déduire l'ordre partiel β de la réaction par rapport à la concentration de As(III).



2 • Afin de déterminer l'ordre partiel α , supposé non nul, par rapport à H_2O_2, on réalise une autre série d'expériences, où les concentrations initiales en peroxyde d'hydrogène et en As(III) sont égales à C_i. On mesure, pour différentes valeurs de C_i, les durées de demi-réactions $t_{1/2}$ correspondantes. Montrer qu'il existe une relation entre $t_{1/2}$ et C_i qu'on peut écrire sous la forme :

$$\ln(t_{1/2}) = \ln(A) - \alpha.\ln(C_i)$$

Exprimer A en fonction de α et de k.

3 • Cette constante A dépend-elle de la température et de la pression ?

(D'après Concours Mines Ponts.)

15 Pyrolyse du 2,2-diméthylpropane

La pyrolyse homogène du 2,2-diméthylpropane, ou *néopentane N*, a été étudiée entre 500 et 570 °C. Son bilan peut être essentiellement représenté par l'équation :



$$C_5H_{12}\ (g) \longrightarrow CH_4\ (g) + C_4H_8\ (g)$$

où C_4H_8 correspond au 2-méthylpropène.

1 • Montrer que la cinétique de cette réaction peut être étudiée en suivant les variations de la pression totale p qui règne dans un récipient de volume constant, maintenu à température constante.

2 • Définir la vitesse initiale v_0 de cette pyrolyse et montrer qu'elle est reliée à $\left(-\dfrac{dp_N}{dt}\right)_{t=0}$.

3 • On a réalisé cette étude dans différentes conditions expérimentales (1 torr = 1 mm Hg).

Expérience n° 1 : $\theta = 547$ °C.

p (torr)	76	152	302	457
$\left(-\dfrac{dp_N}{dt}\right)_{t=0}$ (torr.min^{-1})	1,5	4,0	12,1	22,0

Expérience n° 2 : $[N]_0 = 5{,}8$ mmol.L^{-1}.

v_0 (µmol.L^{-1}.s^{-1})	0,65	1,8	3,8	7,8
θ (°C)	502	527	547	567

Montrer que *l'ensemble* de ces résultats expérimentaux est compatible avec les relations :

$$v_0 = k\,.\,([N]_0)^n \quad \text{et} \quad k = A\,.\,\exp\left(\frac{-E}{R\,.\,T}\right)$$

où A et E sont des constantes caractéristiques de la réaction. Déterminer n, A et E.

Utilisation des acquis

16 Décomposition du monoxyde d'azote

La décomposition à 1 151 °C du monoxyde d'azote a lieu suivant la réaction d'équation :



$$2\ NO\ (g) \xrightarrow{k} N_2\ (g) + O_2\ (g)$$

À volume constant et pour une pression initiale de monoxyde d'azote $p_0 = 200$ mmHg, la pression partielle p de NO varie en fonction du temps de la manière suivante :

p (mmHg)	200	156	128	108	94	83
t (min)	0	5	10	15	20	25

Dans les mêmes conditions, mais pour des pressions initiales de NO différentes, on a déterminé les vitesses initiales v_0 de disparition de NO correspondantes :

p_0 (mmHg)	100	150	200	300	400
v_0 (mmHg.min^{-1})	2,8	6	11	25	45

1 • Déterminer l'ordre initial de la réaction en vous basant sur les valeurs de v_0.

2 • a. En admettant que l'ordre initial et l'ordre dans le temps aient la même valeur, écrire et intégrer l'équation cinétique.

b. Vérifier l'ordre obtenu en utilisant une méthode graphique avec les valeurs du premier tableau.

d. Une étude en fonction de la température a donné les résultats suivants :

T (°C)	974	1 057	1 260
$2k$ (mol^{-1}.mL.s^{-1})	20,5	87	2 100

En admettant que la réaction suive la loi d'Arrhenius, déterminer graphiquement l'énergie d'activation et le facteur préexponentiel.

Donnée :

$R = 8{,}314$ J.K^{-1}.mol^{-1} = 62,3 mmHg.L.mol^{-1}.K^{-1}.

17 Temps de demi et de trois quarts de réaction (I)

1 • Soit une réaction d'équation : $A = B$ dont l'ordre courant est égal à 1. Établir l'expression des temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$ et de trois quarts de réaction $\tau_{3/4}$. Quelle relation existe-t-il entre eux ?

2 • On étudie, à température et volume constants, la réaction de synthèse du phosgène $COCl_2$ selon :



$$CO(g) + Cl_2(g) = COCl_2(g)$$

On réalise deux expériences au cours desquelles on mesure la pression partielle de phosgène en fonction du temps.

Expérience n° 1 : $(p_{Cl_2})_0 = 400$ mm Hg ; $(p_{CO})_0 = 4$ mm Hg.

t (min)	0	34,5	69	138	∞
$p(COCl_2)$(mm Hg)	0	2,0	3,0	3,75	4,0

Expérience n° 2 : $(p_{Cl_2})_0 = 1\,600$ mm Hg ; $(p_{CO})_0 = 4$ mm Hg.

t (min)	0	4,3	8,6	17,3	∞
$p(COCl_2)$(mm Hg)	0	2,0	3,0	3,75	4,0

On se propose de vérifier que la vitesse de la réaction peut être mise sous la forme : $v = k\,.\,[CO]^a\,.\,[Cl_2]^b$.

Montrer que les résultats expérimentaux permettent de déterminer a et b. Quel est l'ordre total de cette réaction ?

18 Oxydation des ions iodure par les ions fer (III)

On oxyde, à température constante, une solution d'iodure de potassium par une solution de nitrate de fer (III). Le pH du mélange est ajusté par de l'acide nitrique pour éviter toute réaction parasite. Pour suivre l'évolution de la réaction, on prélève, à la pipette, à l'instant t après le début de l'oxydation, un volume connu de liquide et on le dilue dans de l'eau. Le dosage est effectué sur la solution diluée ainsi préparée ; son résultat est exprimé par la concentration x en ions iodure I^- qui ont été oxydés.

1 • Écrire l'équation de la réaction d'oxydation des ions iodure par les ions fer (III).

2 • Pourquoi faut-il diluer la prise d'essai avant d'effectuer le dosage ? Quelle méthode de dosage peut-on utiliser pour suivre la réaction ?

3 • Le *tableau* I rassemble les résultats d'un certain nombre de dosages successifs effectués au cours d'une oxydation.

Tableau I *:*

temps (s)	99	217	321	471	587
x (µmol . L^{-1})	22	46	65	91	109

Montrer que ces résultats sont utilisables pour la détermination de la vitesse initiale : $\left(\frac{dx}{dt}\right)_{t=0}$. Pour déterminer cette vitesse, on pourra, par exemple, représenter graphiquement les variations de x / t en fonction de x.

Échelle : en abscisse, 10 cm représentent 100 µmol . L^{-1} ; en ordonnée, 5 cm représentent 0,1 µmol . L^{-1} . s^{-1}.

4 • On réalise deux séries d'expériences à température et pH constants. Les oxydations de la première série sont effectuées avec une concentration initiale constante en ions iodure ; celles de la seconde série avec une concentration initiale constante en ions fer (III). On détermine la vitesse initiale de chaque oxydation par le procédé précédent et on trouve les résultats suivants :

Tableau II *:* $[I^-]_0 = 4$ mmol . L^{-1}.

$[Fe^{3+}]_0$ (mmol . L^{-1})	1,67	8,21	18,18	25,15
$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{t=0}$ (µmol . L^{-1}.s^{-1})	0,24	1,16	2,56	3,55

Tableau II *bis :* $[Fe^{3+}]_0 = 1{,}67$ mmol . L^{-1}.

$[Fe^{3+}]_0$ (mmol . L^{-1})	4,00	9,60	12,96	13,31
$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{t=0}$ (µmol . L^{-1}.s^{-1})	0,24	1,35	2,47	2,62

Sachant que la vitesse globale initiale de la réaction peut s'écrire sous la forme : $v_0 = k \,.\, [I^-]_0^m \,.\, [Fe^{3+}]_0^n$, déterminer les ordres partiels m et n, supposés entiers, de la réaction par rapport aux ions iodure et aux ions fer (III) respectivement. Déterminer la valeur moyenne de la constante de vitesse k .

19 Temps de demi et de trois quarts de réaction (II)

1 • On considère la réaction : $A \; = \; B + C$ effectuée à volume et température constants.

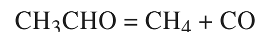
a. En appelant a la concentration de la substance A, à l'instant initial $t = 0$, et $a - \xi_V$ la concentration de cette substance à l'instant t, donner les équations cinétiques pour cette réaction suivant que son ordre est 1 ou 2 par rapport à A (ordre zéro par rapport à B et C). (On notera respectivement k_1 et k_2 , les constantes de vitesse.)

b. Calculer, dans chaque cas, les temps de demi-réaction, $\tau_{1/2}$, et de trois quarts de réaction $\tau_{3/4}$, temps au bout desquels la réaction est effectuée à moitié et aux trois quarts. En déduire la valeur des rapports $\frac{\tau_{3/4} - \tau_{1/2}}{\tau_{1/2}}$ pour l'ordre 1 et pour l'ordre 2. Conclure.

c. Dans le cas où A, B et C sont des gaz, la réaction se faisant toujours à volume et température constants, exprimer a et $a - \xi_V$ respectivement en fonction de p_{A_0} (pression partielle du constituant A à $t = 0$) et de p_A (pression partielle du constituant A à t) en supposant que les gaz soient assimilables à des gaz parfaits.

d. En remplaçant a et $a - \xi_V$ par leurs expressions en fonction de p_{A_0} et p_A , dans les équations cinétiques précédentes, montrer que les valeurs des rapports $\frac{\tau_{3/4} - \tau_{1/2}}{\tau_{1/2}}$ ne sont pas modifiées.

2 • On utilise les résultats précédents pour étudier la décomposition en phase gazeuse de l'éthanal à 507 °C selon l'équation :



$$CH_3CHO = CH_4 + CO$$

a. Dans un récipient de volume V invariable, et dans lequel on a fait le vide, on introduit de l'éthanal sous la pression de 180 torr. Montrer que la mesure de la pression totale qui règne à un instant t dans le récipient permet de connaître la pression partielle de l'éthanal p_E à ce même instant.
Application numérique : à $t = 3$ min, la pression totale est de 199,3 torr. Calculer la pression partielle de l'éthanal p_E .

b. Une expérience, faite à 507 °C, a donné les résultats suivants pour la pression partielle de l'éthanal en fonction du temps (1 torr = 1 mmHg) :

p_E (torr)	180	150	128,6	112,5	100	81,8	69,2
t (min)	0	5	10	15	20	30	40

p_E (torr)	60	52,9	47,3	42,8	39,1	36
t (min)	50	60	70	80	90	100

• Tracer $p_E = f(t)$ en utilisant les échelles suivantes : 1 cm pour 5 min en abscisse ; 1 cm pour 10 torr en ordonnée.

• Déduire de la courbe précédente les valeurs de $\tau_{1/2}$ et $\tau_{3/4}$ et l'ordre de la réaction, par rapport à l'éthanal.

• Donner la valeur de $k / R . T$ (avec k constante de vitesse de la réaction, R contante des gaz parfaits et T la température absolue), en gardant comme unité, la minute pour le temps et le torr pour la pression.

c. Dire comment on aurait pu, en partant des résultats expérimentaux du **2) b)**, déterminer, par une méthode graphique différente de la précédente, l'ordre de la réaction et la valeur de $k / R . T$.

Rappel : 760 torr = 101,325 kPa .

20 Décomposition de l'arséniure d'hydrogène

L'arséniure d'hydrogène AsH_3 est un gaz qui, chauffé, se décompose facilement en dihydrogène et arsenic.
La réaction de décomposition est du premier ordre par rapport à AsH_3 .
Pour étudier cette décomposition, on enferme de l'arséniure d'hydrogène AsH_3 dans un récipient indilatable que l'on porte, à partir d'un instant 0, à une température convenable constante. La pression indiquée par un manomètre est alors : $p_0 = 760$ mm Hg. Au bout de 180 min, le manomètre indique 874 mm Hg.

1 • En admettant que cette expérience est conduite à une température où l'arsenic est solide et sans action sur le dihydrogène, expliquer pourquoi la pression a augmenté dans le récipient et pourquoi elle continuera de s'élever jusqu'à une valeur limite qu'on précisera.

2 • Établir la formule reliant la concentration c en arséniure d'hydrogène AsH_3 , au temps t correspondant. En déduire la formule donnant la pression totale p du mélange gazeux au temps t. En déduire la constante de vitesse k de la réaction lorsque le temps est exprimé en minutes. **SOS**

3 • Au bout de quelle durée de chauffage aura-t-on obtenu la disparition de la moitié de l'arséniure d'hydrogène initial ? Quelle sera alors la pression du mélange gazeux dans le récipient ?

4 • Dans une seconde expérience, conduite à une température plus élevée, on admettra que la constante de vitesse k est multipliée par 10^3. La pression étant encore de 760 mm Hg à l'instant zéro, quelle pression devrait-on observer au bout de 3 heures, en admettant toujours valables les hypothèses de la question **1)** ?

En fait le manomètre indique 1 330 mm Hg.
Montrer que l'on peut interpréter ce résultat en supposant que l'arsenic libéré est maintenant vaporisé sous une forme moléculaire As_n . Déterminer n .

SOS : *Utiliser l'ordre de la réaction.*

Exercices en relation avec les travaux pratiques

21 Oxydation des ions iodure par les ions peroxodisulfate

On se propose de déterminer l'ordre et la constante de vitesse de la réaction d'oxydation des ions iodure par les ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ en solution aqueuse.

1 • Réaction étudiée

a. Écrire l'équation de la réaction (1) entre les ions iodure et les ions peroxodisulfate sachant que les couples mis en jeu sont (I_2 / I^-) et ($S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$).

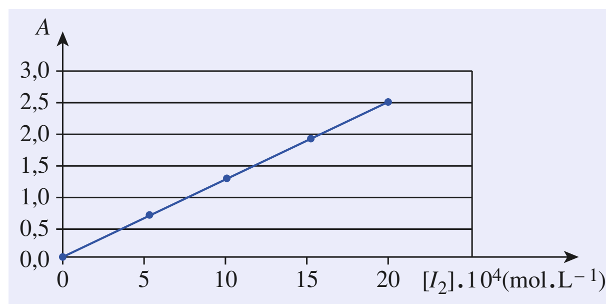
b. Dans cette réaction, seule la solution aqueuse de diiode est colorée. Préciser cette couleur.

2 • Suivi de la réaction

La réaction (1) est suivie en mesurant l'absorbance de la solution au cours du temps. Rappeler la loi de Beer-Lambert donnant l'absorbance A d'une solution de I_2 à la concentration C placée dans une cuve d'épaisseur ℓ. On notera ε le coefficient d'extinction molaire de I_2 à la longueur d'onde λ.

a. Si on souhaite vérifier cette loi, comment choisit-on habituellement la longueur d'onde de travail ? Quelle courbe doit-on tracer au préalable pour déterminer expérimentalement cette longueur d'onde ?

b. Faire le lien entre cette longueur d'onde et la couleur du diiode.
À la longueur d'onde de 454 nm, on mesure l'absorbance A de différentes solutions de diiode, préparées à partir d'une solution mère de diiode à $2 . 10^{-3}$ mol . L^{-1} . On obtient la courbe ci-dessous :



c. Expliquez comment vous prépareriez 20 mL de la solution de diiode à 5.10^{-4} mol.L^{-1} à partir de la solution mère (volumes prélevés, verrerie utilisée).

d. La loi de Beer-Lambert est-elle vérifiée ?

3 • Étude cinétique

On suppose que la réaction étudiée admet un ordre partiel *p* par rapport aux ions iodure et un ordre partiel *n* par rapport aux ions peroxodisulfate.

À l'instant $t = 0$, on mélange 25 mL de solution d'iodure de potassium à 0,250 mol.L^{-1} et 15 mL de solution de peroxodisulfate d'ammonium à $6{,}25.10^{-3}$ mol.L^{-1}.

a. Calculer les concentrations des réactifs juste après le mélange et avant que ne débute la réaction. Montrer, sans calcul supplémentaire, que ces conditions initiales permettront de déterminer l'ordre de la réaction par rapport aux ions peroxodisulfate. Donner alors l'expression de la constante apparente de vitesse.

b. En faisant un bilan de matière, déterminer la concentration en ions peroxodisulfate à un instant *t* en fonction de la concentration en diiode à ce même instant .

c. On suppose la réaction d'ordre 1 par rapport aux ions peroxodisulfate. Établir la fonction de sa concentration $[S_2O_8^{2-}]$ qu'il faut tracer expérimentalement pour le vérifier.

4 • Résultats

a. Expliquer brièvement comment à partir de la mesure de l'absorbance du mélange au cours du temps, on pourra déterminer à tout instant la concentration en ions $S_2O_8^{2-}$.

b. On obtient les résultats suivants :

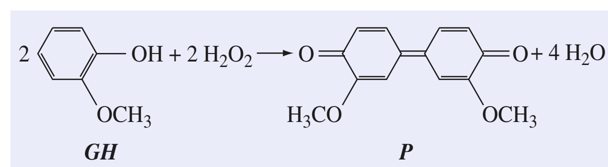
t (min)	0	4	8	12	16
A	0	0,349	0,670	0,940	1,178

Montrer que ces résultats sont en accord avec une cinétique d'ordre 1. On tracera la courbe adéquate après avoir présenté un tableau de valeurs.

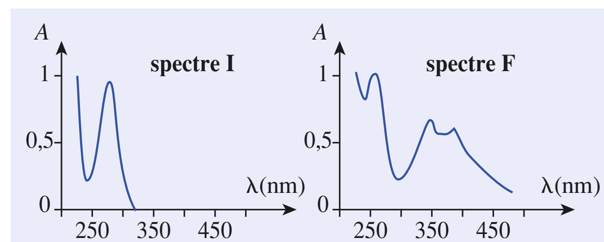
c. Calculer la constante apparente de vitesse.

22 Cinétique d'oxydation

On étudie l'oxydation d'un composé, le gaïacol (*GH*) par l'eau oxygénée en milieu aqueux, tamponné par des phosphates de telle sorte que le pH soit égal à 7. On obtient le produit (*P*) selon la réaction d'équation :

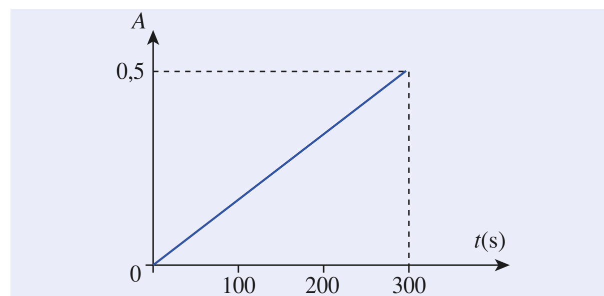


La vitesse de cette réaction, très lente à la température ordinaire, peut être augmentée par la présence d'un catalyseur. On suit la cinétique de la réaction par spectroscopie U.V. Pour cela, on mesure l'absorbance *A* en fonction de la longueur d'onde λ. On enregistre au temps de réaction $t = 0$ le spectre I du mélange initial, puis, en fin de réaction, le spectre F du mélange final.



1 • Dans quel domaine de longueur d'onde doit-on se placer pour suivre au mieux la cinétique de la réaction ? Justifier.

En se plaçant à une longueur d'onde convenable, on suit l'apparition du produit (*P*) en mesurant l'absorbance *A* en fonction du temps. En partant de concentrations voisines en *GH* et H_2O_2, on obtient la courbe ci-dessous :



2 • Rappeler la loi de Beer-Lambert en précisant la signification des différents termes et leurs unités.

3 • Donner l'ordre de la réaction par rapport au gaïacol (*GH*) et à l'eau oxygénée, ainsi que l'expression de la vitesse.

4 • Calculer la vitesse d'apparition de (*P*) en indiquant l'unité choisie.

Données :

$\varepsilon_{max} = 2\,500$ L.mol^{-1}.cm^{-1} ;

$\ell = 1$ cm (trajet optique de la cuve).

(D'après Concours Mines Ponts.)

4 Cinétique des réactions complexes

OBJECTIFS

- Savoir établir la loi cinétique et la composition d'un système fermé siège de plusieurs réactions chimiques : réactions inverses l'une de l'autre ; réactions parallèles ; réactions consécutives.
- Savoir définir l'étape cinétiquement déterminante d'un processus.
- Connaître l'existence d'intermédiaires réactionnels ; savoir justifier l'approximation de l'état quasi stationnaire pour ces intermédiaires.
- Approximation de l'état quasi stationnaire (A.E.Q.S.).

Pour éviter tout excès de calcul littéral, on visualisera avec l'outil informatique l'allure des courbes et on étudiera leurs déformations lorsqu'on modifie les constantes de vitesse (exemple typique : A.E.Q.S.)

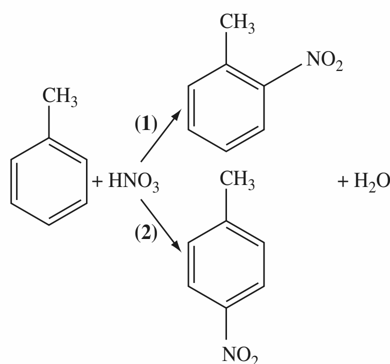
PRÉREQUIS

- Vitesse d'une réaction chimique dans le cas d'un réacteur fermé de composition uniforme (*cf. chap.* 3).
- Ordre d'une réaction chimique ; loi de vitesse pour des ordres simples (*cf. chap.* 3).

Outils mathématiques : Méthodes de résolution de quelques équations différentielles.

INTRODUCTION

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié l'évolution macroscopique de systèmes fermés, sièges d'une seule réaction chimique.
On peut, dans ce cas, définir une vitesse de réaction et, si la réaction admet un ordre, exprimer les variations des différentes concentrations en fonction du temps.
Mais cette situation est en réalité assez rare : très souvent, on ne peut pas définir une vitesse de réaction mais seulement des vitesses de formation ou de disparition des différents constituants du système. C'est le cas lorsque plusieurs réactions se déroulent simultanément dans le système étudié.
Dans ce chapitre, nous allons étudier, toujours d'un point de vue macroscopique, l'évolution d'un système siège de plusieurs réactions d'ordre simple.



Doc. 1 Nitration du toluène.
L'acide nitrique concentré réagit sur le toluène selon deux réactions jumelles (1) et (2).

1 Généralités

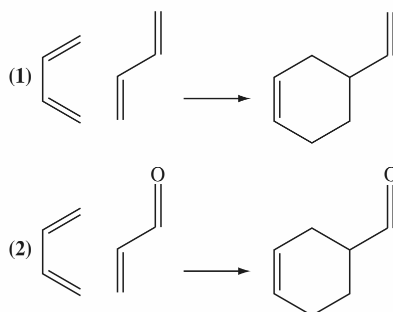
Les réactions appelées *complexes* résultent de l'intervention de plusieurs réactions simples. Présentons les principaux cas :

• **Réactions intervenant simultanément**
Cette situation se présente lors des réactions opposées ou des réactions parallèles.

• **Réactions intervenant successivement**
L'intégration des équations différentielles correspondantes n'est facile que dans quelques cas que nous allons présenter, mais il arrive fréquemment qu'elle soit fastidieuse, voire impossible. On a alors recours à des logiciels capables de tracer les courbes donnant les concentrations des différentes espèces en fonction du temps. Il est également possible de proposer des méthodes approchées de résolution dont nous présenterons quelques exemples.
L'interprétation des phénomènes à partir des courbes sera également utilisée.

2 Réactions parallèles

2.1 • Réactions jumelles et réactions concurrentes



Doc. 2 À température élevée et en phase gazeuse, le buta-1,3-diène se dimérise suivant la réaction (1). En présence d'acroléïne (prop-2-énal), il réagit également selon une réaction concurrente (2). Ces réactions dites réactions de Diels-Alder seront étudiées en deuxième année en PC ou PC*.

Des réactions sont dites parallèles si un de leurs réactifs est commun : elles peuvent alors se dérouler *parallèlement* dans le mélange réactionnel.

On distingue parfois les réactions *jumelles* et les réactions *concurrentes*. Des réactions ayant les mêmes réactifs sont qualifiées de réactions jumelles (*doc.* 1). Des réactions ayant un réactif commun sont qualifiées de **réactions concurrentes** (*doc.* 2).
Le cas des réactions concurrentes conduisant généralement à des calculs complexes, nous ne considérerons que le cas de deux réactions jumelles d'ordre 1, puis nous essaierons de dégager quelques caractéristiques des réactions jumelles, quel que soit leur ordre.

2.2 • Réactions jumelles

Nous allons considérer le cas de deux réactions totales, toutes deux d'ordre 1, se déroulant dans un système homogène :



$$A \xrightarrow{k_1} B \qquad A \xrightarrow{k_2} C$$

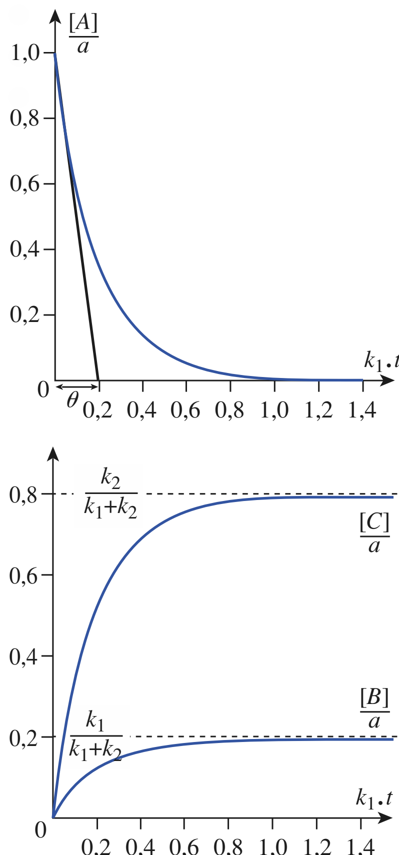
Ces deux réactions ayant les mêmes réactifs sont qualifiées de *réactions jumelles*. Nous supposerons qu'à l'instant origine, la concentration en A est a, les concentrations en B et C étant nulles.

2.2.1. Mise en équation

■ Traduisons d'abord les hypothèses de l'énoncé sur l'ordre des réactions : par définition de l'ordre d'une réaction, la vitesse volumique de la réaction (1) est :

$$v_1 = k_1 \cdot [A] = -\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_1 = +\left(\frac{d[B]}{dt}\right)_1 \quad (*)$$

(*) Les indices 1 ou 2 indiquent la participation des réactions (1) ou (2) à la variation de la concentration de A.



Doc. 3 Évolution de la composition du mélange réactionnel pour deux réactions jumelles d'ordre 1 telles que $k_2 = 4\,k_1$.

a) La tangente à l'origine de la courbe $[A](t)$ coupe l'asymptote au point d'abscisse $\theta = 1/(k_1 + k_2)$, soit $1/5\,k_1$. Cette durée joue le rôle de constante de temps pour l'évolution du système : l'évolution est pratiquement achevée après une durée de l'ordre de 5θ, soit $k_1 . t \approx 1$;

b) à tout instant :

$$\frac{[C](t)}{[B](t)} = \frac{k_2}{k_1} = 4.$$

Celle de la réaction (2) est :

$$v_2 = k_2 . [A] = -\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_2 = +\left(\frac{d[C]}{dt}\right)_2$$

■ Effectuons un bilan cinétique.

• A participe aux réactions (1) et (2) ; sa vitesse de disparition totale est donc :

$$-\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_{\text{globale}} = -\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_1 - \left(\frac{d[A]}{dt}\right)_2 = v_1 + v_2 = (k_1 + k_2) . [A]$$

B n'est produit que par la réaction (1) ; donc :

$$\left(\frac{d[B]}{dt}\right) = \left(\frac{d[B]}{dt}\right)_1 = v_1 = k_1 . [A]$$

• C n'est produit que par la réaction (2) ; donc :

$$+\left(\frac{d[C]}{dt}\right) = +\left(\frac{d[C]}{dt}\right)_2 = v_2 = k_2 . [A]$$

La composition du système est donc régie par le système d'équations différentielles :

$$\left(\frac{d[A]}{dt}\right) + (k_1 + k_2) . [A] = 0 \quad (1) ; \qquad \frac{d[B]}{dt} = k_1 . [A] \quad (2) ; \qquad \frac{d[C]}{dt} = k_2 . [A] \quad (3)$$

2.2.2. Résolution

• En notant a la concentration initiale du constituant A, la solution de (1) est :

$$[A](t) = a . \exp(-(k_1 + k_2) . t)$$

• Reportons dans (2) qui devient :

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 . a . \exp(-(k_1 + k_2) . t)$$

On en déduit, en notant μ une constante d'intégration :

$$[B](t) = -\frac{k_1 . a . \exp(-(k_1 + k_2) . t)}{k_1 + k_2} + \mu$$

L'utilisation de la condition $[B](0) = 0$ permet la détermination de μ. D'où :

$$[B](t) = \frac{k_1 . a}{k_1 + k_2}(1 - \exp(-(k_1 + k_2) . t))$$

• (3) se résout de la même manière (il suffit de remplacer k_1 par k_2) :

$$[C](t) = \frac{k_2 . a}{k_1 + k_2}(1 - \exp(-(k_1 + k_2) . t))$$

Conclusion :

• Les concentrations $[A](t)$, $[B](t)$ et $[C](t)$ varient avec une constante de temps égale à $1/(k_1 + k_2)$: la réaction est pratiquement achevée après une durée de l'ordre de

$$\frac{1}{k_1 + k_2} \ (doc.\ 3).$$

• À tout instant, les concentrations de B et C sont dans un rapport constant :

$$\frac{[B](t)}{[C](t)} = \frac{k_1}{k_2}$$

2.2.3. Généralisation ; contrôle cinétique

Ce résultat peut être établi sans qu'il soit nécessaire d'intégrer les systèmes d'équations différentielles ; il est, de plus, généralisable à toutes les réactions jumelles à **condition que leurs ordres partiels soient deux à deux identiques**.

Considérons en effet les deux réactions jumelles d'équation :



$$\alpha A + \beta B \xrightarrow{k_1} \gamma C \qquad \alpha' A + \beta' B \xrightarrow{k_2} \delta D$$

toutes deux d'ordre p par rapport à A et q par rapport à B.

Les vitesses de formation de C et D sont dans un rapport constant :

$$\frac{\frac{\mathrm{d}[C]}{\mathrm{d}t}}{\frac{\mathrm{d}[D]}{\mathrm{d}t}} = \frac{\gamma . v_1}{\delta . v_2} = \frac{\gamma . k_1 . [A]^p . [B]^q}{\delta . k_2 . [A]^p . [B]^q} = \frac{\gamma . k_1}{\delta . k_2}$$

On en déduit :
$$\mathrm{d}[C] = \frac{\gamma . k_1}{\delta . k_2} . \mathrm{d}[D]$$

En intégrant cette relation entre 0 et t :

$$([C](t) - [C](0)) = \frac{\gamma . k_1}{\delta . k_2} . ([D](t) - [D](0))$$

Soit :
$$\frac{[C](t) - [C](0)}{[D](t) - [D](0)} = \frac{\gamma . k_1}{\delta . k_2}$$

Faisons apparaître les avancements volumiques des deux réactions, en divisant les numérateurs par γ et les dénominateurs par δ :

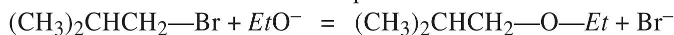
$$\frac{\xi_{V1}(t)}{\xi_{V2}(t)} = \frac{k_1}{k_2} \qquad \textbf{(4.1)}$$

Pour deux réactions jumelles, non renversables et ayant les mêmes ordres partiels, la réaction la plus avancée est toujours celle qui est la plus rapide. Dans ce cas, la composition du mélange réactionnel est *sous contrôle cinétique*, c'est-à-dire qu'elle est indépendante de la stabilité relative des produits formés : le produit le plus abondant est celui qui se forme le plus rapidement.

Exemple :

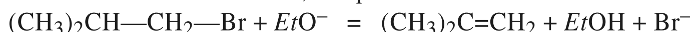
Le 1-bromo-2-méthylpropane traité par une solution d'éthanolate de sodium , $CH_3CH_2O^- + Na^+$, dans l'éthanol peut réagir de deux manières :

• selon une *réaction de substitution* d'équation :



$$(CH_3)_2CHCH_2\text{—}Br + EtO^- \;=\; (CH_3)_2CHCH_2\text{—}O\text{—}Et + Br^-$$

• selon une *réaction d'élimination,* d'équation :



$$(CH_3)_2CH\text{—}CH_2\text{—}Br + EtO^- \;=\; (CH_3)_2C{=}CH_2 + EtOH + Br^-$$

Ces deux réactions sont toutes deux du premier ordre par rapport à l'halogénoalcane et à l'ion éthanolate. Dans les conditions de l'expérience, elles ne sont pas renversables. La composition du mélange réactionnel est *sous contrôle cinétique* c'est-à-dire que le produit le plus abondant est celui qui se forme le plus rapidement.

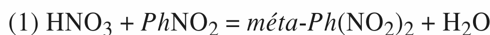
À 55 °C, l'analyse du système montre que le rapport des quantités d'éther-oxyde et d'alcène est de 2/3 : on a donc :

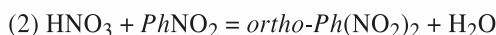
$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{2}{3}$$

APPLICATION 1

Nitration du nitrobenzène

Le nitrobenzène $C_6H_5NO_2$ *(noté* $PhNO_2$*) peut réagir avec l'acide nitrique* HNO_3 *pour donner deux réactions jumelles de substitution, d'équation :*


(1) $HNO_3 + PhNO_2 = méta\text{-}Ph(NO_2)_2 + H_2O$


(2) $HNO_3 + PhNO_2 = ortho\text{-}Ph(NO_2)_2 + H_2O$

Les deux réactions sont du premier ordre 1 par rapport à chacun de leurs réactifs.
On note k_m *et* k_o *leurs constantes de vitesse respectives.*

1) *On utilise des mélanges équimolaires d'acide nitrique et de nitrobenzène. Montrer que, si a désigne leur concentration initiale commune, la concentration du nitrobenzène est donnée par la relation :*

$$[PhNO_2] = \frac{a}{1 + k_{app} . a . t}$$

Exprimer la constante apparente de vitesse en fonction des données.

2) *Lors d'une expérience à 20 °C, avec une concentration initiale* $a = 0{,}580 \text{ mol} . L^{-1}$*, on note qu'après 137 minutes, la moitié du nitrobenzène a disparu.*

L'analyse du mélange à cet instant montre qu'il contient $20 \text{ mmol} . L^{-1}$ *d'*ortho-*dinitrobenzène et* $270 \text{ mmol} . L^{-1}$ *de* méta-*dinitrobenzène.*
Déduire, de ces résultats, la valeur des constantes de vitesse k_m *et* k_o*.*

1) Par définition de l'ordre d'une réaction, les vitesses volumiques des réactions (1) et (2) s'expriment par :

$$v_1 = k_m . [HNO_3] . [PhNO_2] = k_m . [PhNO_2]^2$$
$$v_2 = k_o . [HNO_3] . [PhNO_2] = k_o . [PhNO_2]^2$$

$PhNO_2$ participe aux réactions (1) et (2) ; sa vitesse globale de disparition est donc :

$$-\left(\frac{d[PhNO_2]}{dt}\right)_{globale} = -\left(\frac{d[PhNO_2]}{dt}\right)_1 - \left(\frac{d[PhNO_2]}{dt}\right)_2$$

$$-\left(\frac{d[PhNO_2]}{dt}\right)_{globale} = (k_m + k_o) . [PhNO_2]^2$$

La disparition du nitrobenzène apparaît comme une réaction du second ordre par rapport au nitrobenzène, avec une constante apparente de vitesse égale à $(k_m + k_o)$.

La résolution de l'équation différentielle par séparation des variables et l'utilisation des conditions initiales conduisent à

$$\frac{1}{[PhNO_2]} - \frac{1}{a} = (k_m + k_o) . t$$

qui peut se mettre sous la forme :

$$[PhNO_2] = \frac{a}{1 + (k_m + k_o) . a . t}$$

Par identification, on en déduit :

$$\boldsymbol{k_{app} = (k_m + k_o)}$$

2) Pour $t = \tau_{1/2}$, $[PhNO_2] = [PhNO_2]_0 /2 = a/2$. On a donc :

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{(k_m + k_o) . a}$$

Soit : $\boldsymbol{(k_m + k_o) = 12{,}6.10^{-3} \text{ mol}^{-1} . L . \text{min}^{-1}}$

D'après les équations des réactions, on a :

$$[m\text{-}Ph(NO_2)_2] = \xi_{V1}(t)$$
$$[o\text{-}Ph(NO_2)_2] = \xi_{V2}(t)$$

Or, pour des réactions jumelles, dont les ordres partiels sont deux à deux identiques, on peut utiliser la relation **(4.1)** :

$$\frac{\xi_{V1}(t)}{\xi_{V2}(t)} = \frac{k_m}{k_o}$$

Pour $t = \tau_{1/2}$, on a :

$$[o\text{-}Ph(NO_2)_2] = 20 \text{ mmol} . L^{-1}$$

et : $$[m\text{-}Ph(NO_2)_2] = 270 \text{ mmol} . L^{-1}$$

On en déduit : $$\frac{k_m}{k_o} = 13{,}5$$

Des deux relations, on tire :

$$\boldsymbol{k_m = 11{,}7.10^{-3} \text{ mol}^{-1} . L.\text{min}^{-1}}$$
$$\boldsymbol{k_o = 0{,}87.10^{-3} \text{ mol}^{-1} . L.\text{min}^{-1}}$$

***Pour s'entraîner :* ex. 1 et 2**

3 Réactions opposées

3.1 • Cinétique et équilibres chimiques

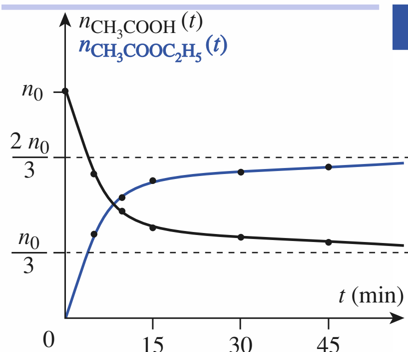
Jusqu'alors, nous avons admis que les réactions étaient complètes : lorsque le réactif limitant était entièrement consommé, le système cessait donc d'évoluer.

Cette situation ne se rencontre que rarement :

L'*état* final de l'évolution d'un système peut être un état d'*équilibre chimique* où coexistent réactifs et produits. Il en est ainsi chaque fois que la réaction directe est limitée par la réaction inverse ou opposée.

Un exemple de cette situation a été rencontré en Terminale pour la réaction d'**estérification**, limitée par la réaction inverse d'**hydrolyse de l'ester** formé (*doc*. 4).

Nous allons ici présenter l'exemple de deux réactions opposées, toutes deux d'ordre 1 par rapport à leur réactif respectif (*doc*. 5).



Doc. 4 Évolution d'un mélange équimolaire d'acide éthanoïque et d'éthanol.



$CH_3CO_2H + CH_3CH_2OH = CH_3CO_2CH_2CH_3 + H_2O$

3.2 • Deux réactions opposées, d'ordre 1

Considérons la réaction d'équation : $A = B$

La réaction $A \rightarrow B$, de constante k_1 , est du premier ordre par rapport à A ; la réaction $B \rightarrow A$, de constante k_{-1} , est également du premier ordre, mais par rapport à B. Soit v_1 et v_{-1} les vitesses volumiques de ces deux réactions :

$$v_1 = k_1 \,.\, [A]^1$$

$$v_{-1} = k_{-1} \,.\, [B]^1$$

$$\left(\frac{d[B]}{dt}\right)_{globale} = \left(\frac{d[B]}{dt}\right)_1 + \left(\frac{d[B]}{dt}\right)_{-1} = v_1 - v_{-1} = k_1 \,.\, [A] - k_{-1} \,.\, [B]$$

$$\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_{globale} = \left(\frac{d[A]}{dt}\right)_1 + \left(\frac{d[A]}{dt}\right)_{-1} = -v_1 + v_{-1} = -k_1 \,.\, [A] + k_{-1} \,.\, [B]$$

Le volume du système étant constant, effectuons le bilan de matière, entre les instants de dates 0 et $t^{(*)}$. On en déduit :

$$\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_{globale} = \left(\frac{d(a - \xi_V)}{dt}\right) = -\frac{d\xi_V}{dt} = -k_1 \,.\, a + k_{-1} \,.\, b + (k_1 + k_{-1}) \,.\, \xi_V$$

$$\frac{d\xi_V}{dt} + (k_1 + k_{-1}) \,.\, \xi_V = +k_1 \,.\, a - k_{-1} \,.\, b$$

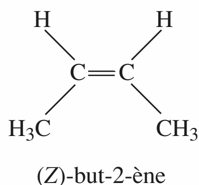
Cette équation différentielle étant linéaire, sa solution générale est la somme de la solution générale de l'équation sans deuxième membre (équation *homogène*) et d'une solution particulière de l'équation complète.

• *Équation homogène :*

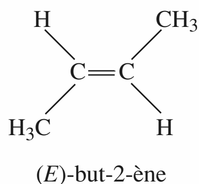
$$\frac{d\xi_V}{dt} + (k_1 + k_{-1}) \,.\, \xi_V = 0$$

Sa solution générale est :

$$\xi_V = \lambda \,.\, \exp(-(k_1 + k_{-1}) \,.\, t)$$



(Z)-but-2-ène



(E)-but-2-ène

Doc. 5 Un alcène comme le but-2-ène peut exister sous deux configurations appelées respectivement Z et E qui sont séparables à la température ordinaire (*cf*. chap. 6). À température plus élevée et en présence de catalyseur, on peut réaliser l'équilibre $Z = E$; l'évolution de ce système vers l'équilibre correspond à 2 réactions opposées d'ordre 1.

(*) Tableau d'avancement :

corps	A	B
concentration à $t = 0$	a	b
concentration à t	$a - \xi_V$	$b + \xi_V$

• *Solution particulière de l'équation complète :*
Le second membre étant une constante, on cherche une solution particulière constante. Par identification, on obtient :

$$\xi_V = \frac{k_1 \cdot a - k_{-1} \cdot b}{k_1 + k_{-1}}$$

• *Solution générale de l'équation complète :*

$$\xi_V = \frac{k_1 \cdot a - k_{-1} \cdot b}{k_1 + k_{-1}} + \lambda \cdot \exp(-(k_1 + k_{-1}) \cdot t)$$

On détermine à présent la solution décrivant l'évolution du système étudié ; on utilise pour cela les conditions initiales : à $t = 0$, $\xi_V = 0$. Donc :

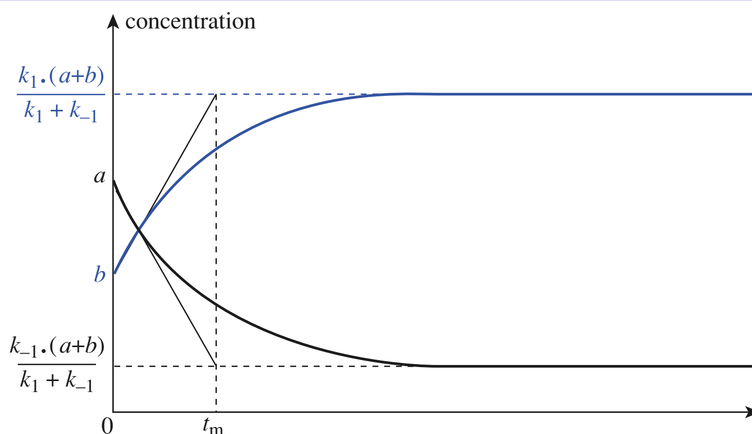
$$\xi_V = \frac{+k_1 \cdot a - k_{-1} \cdot b}{k_1 + k_{-1}} \cdot (1 - \exp(-(k_1 + k_{-1}) \cdot t))$$

On en déduit les concentrations de A et de B :

$$[A] = \frac{k_{-1} \cdot (a + b)}{k_1 + k_{-1}} + \frac{k_1 \cdot a - k_{-1} \cdot b}{k_1 + k_{-1}} \cdot \exp(-(k_1 + k_{-1}) \cdot t)$$

$$[B] = \frac{k_1 \cdot (a + b)}{k_1 + k_{-1}} - \frac{k_1 \cdot a - k_{-1} \cdot b}{k_1 + k_{-1}} \cdot \exp(-(k_1 + k_{-1}) \cdot t)$$

Les limites, quand t tend vers l'infini, de $[A]$ et de $[B]$ sont les concentrations d'équilibre de ces deux espèces (*doc*. 6).



Doc. 6 Évolution des concentrations de A et B au cours du temps lorsque A et B conduisent à un équilibre chimique.
L'ordonnée de l'asymptote horizontale de la courbe $[A](t)$ est égale à la concentration de A à l'équilibre.
La tangente à l'origine coupe l'asymptote au point d'abscisse $t_m = (k_1 + k_{-1})^{-1}$. Cette quantité joue le rôle de constante de temps de la réaction.

3.3 • Généralisation : contrôle thermodynamique

Lorsqu'un système est le siège deux réactions opposées, on observe, quel que soit l'ordre des réactions directes et inverses, que les réactifs et les produits coexistent dans le milieu réactionnel, à la fin de la réaction. Le système étant le siège d'un équilibre chimique, les concentrations des différentes espèces satisfont à la constante d'équilibre, encore appelée constante *thermodynamique* K^0(*).
L'équilibre chimique est un équilibre *dynamique* : le système est toujours le siège des deux réactions opposées, mais les espèces fournies par l'une sont consommées par l'autre de manière à ce que la composition du système ne varie pas au cours du temps.
La composition du mélange réactionnel est *sous contrôle thermodynamique* c'est-à-dire qu'elle traduit la stabilité *relative* des espèces présentes dans le milieu.

(*) Lorsque $t \to \infty$

• $[A] \to [A]_{éq} = \dfrac{k_{-1} \cdot (a + b)}{k_1 + k_{-1}}$

• $[B] \to [B]_{éq} = \dfrac{k_1 \cdot (a + b)}{k_1 + k_{-1}}$

$$K^0 = \frac{[B]_{éq}}{[A]_{éq}} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

Pour s'entraîner : **ex. 3 et 4**

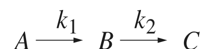
4 Réactions consécutives

Deux réactions sont dites **consécutives** (ou **successives**) si certaines espèces produites par l'une figurent parmi les réactifs de l'autre.

Les réactions *consécutives* conduisant généralement à des calculs complexes, nous ne considérerons que le cas de deux réactions d'ordre 1, puis nous essaierons de dégager quelques caractéristiques de ces réactions, quel que soit leur ordre.

4.1 • Mise en équation du problème

Nous allons considérer le cas de deux réactions totales, toutes deux d'ordre 1, se déroulant dans un système homogène(*) :



$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

Nous supposerons qu'à l'instant origine, la concentration en A est a, les concentrations en B et C étant nulles.

Traduisons d'abord les hypothèses de l'énoncé, puis effectuons un bilan cinétique.

• Par définition de l'ordre d'une réaction, les vitesses(**) des réactions (1) et (2) sont :

$$v_1 = k_1 \,.\, [A] = -\left(\frac{\mathrm{d}[A]}{\mathrm{d}t}\right)_1 = +\left(\frac{\mathrm{d}[B]}{\mathrm{d}t}\right)_1 \quad ; \quad v_2 = k_2 \,.\, [B] = -\left(\frac{\mathrm{d}[B]}{\mathrm{d}t}\right)_2 = +\left(\frac{\mathrm{d}[C]}{\mathrm{d}t}\right)_2$$

• A ne participe qu'à la réaction (1) ; donc :

$$-\left(\frac{\mathrm{d}[A]}{\mathrm{d}t}\right) = -\left(\frac{\mathrm{d}[A]}{\mathrm{d}t}\right)_1 = v_1 = k_1 \,.\, [A]$$

• B est produit par (1) et consommé par (2) ; donc :

$$\left(\frac{\mathrm{d}[B]}{\mathrm{d}t}\right)_{\text{totale}} = \left(\frac{\mathrm{d}[B]}{\mathrm{d}t}\right)_1 + \left(\frac{\mathrm{d}[B]}{\mathrm{d}t}\right)_2 = v_1 - v_2 = k_1 \,.\, [A] - k_2 \,.\, [B]$$

• C ne participe qu'à la réaction (2) ; donc :

$$\left(\frac{\mathrm{d}[C]}{\mathrm{d}t}\right) = \left(\frac{\mathrm{d}[C]}{\mathrm{d}t}\right)_2 = v_2 = k_2 \,.\, [B]$$

La composition du système est donc régie par le système d'équations différentielles :

$$\frac{\mathrm{d}[A]}{\mathrm{d}t} + k_1 \,.\, [A] = 0 \quad (1)\,; \qquad \frac{\mathrm{d}[B]}{\mathrm{d}t} + k_2 \,.\, [B] = k_1 \,.\, [A] \quad (2)\,; \qquad \frac{\mathrm{d}[C]}{\mathrm{d}t} = k_2 \,.\, [B] \quad (3)$$

4.2 • Résolution

■ En notant a la concentration initiale du constituant A, la solution de (1) est :

$$\boldsymbol{[A](t) = a \,.\, \exp(-k_1 \,.\, t)}$$

■ Reportons dans (2), qui devient :

$$\frac{\mathrm{d}[B]}{\mathrm{d}t} + k_2 \,.\, [B] = k_1 \,.\, a \,.\, \exp(-k_1 \,.\, t) \quad (2')$$

Cette équation est linéaire et peut donc être résolue selon la méthode suivante, appelée méthode de *variation de la constante*.

• On résout d'abord l'équation sans deuxième membre :

$$\frac{\mathrm{d}[B]}{\mathrm{d}t} + k_2 \,.\, [B] = 0$$

Sa solution générale est : $\lambda \,.\, \exp(-k_2 \,.\, t)$.

(*) Bien que la désintégration des noyaux radioactifs ne soit pas une réaction chimique, la vitesse de désintégration obéit à une loi d'ordre 1.
Il arrive que la désintégration d'un noyau A donne un noyau B lui aussi radioactif et ainsi de suite : on observe donc des filiations radioactives décrites par des lois semblables à celle étudiée dans ce paragraphe.

(**) Lorsqu'aucune confusion n'est possible, en particulier lorsque le volume réactionnel est constant, le terme *vitesse* est souvent utilisé pour désigner la vitesse volumique.

• On peut démontrer, et nous admettrons, que la fonction obtenue est la solution générale de l'équation complète à condition de considérer λ, non comme une constante, mais comme une fonction – inconnue – de t :

$$[B](t) = \lambda(t) \,.\, \exp(-k_2 \,.\, t)$$

On reporte alors cette expression dans (2') :

$$\frac{\mathrm{d}\lambda(t)}{\mathrm{d}t} \,.\, \exp(-k_2 \,.\, t) - k_2 \,.\, \lambda(t) \,.\, \exp(-k_2 \,.\, t) + k_2 \,.\, \lambda(t) \,.\, \exp(-k_2 \,.\, t) = k_1 . a . \exp(-k_1 \,.\, t)$$

On obtient une équation différentielle portant sur la seule fonction $\lambda(t)$:

$$\frac{\mathrm{d}\lambda(t)}{\mathrm{d}t} \,.\, \exp(-k_2 \,.\, t) = k_1 \,.\, a \,.\, \exp(-k_1 \,.\, t)$$

soit :

$$\frac{\mathrm{d}\lambda(t)}{\mathrm{d}t} = k_1 \,.\, a \,.\, \exp((k_2 - k_1) \,.\, t)$$

dont l'intégration fournit :

$$\lambda(t) = \frac{k_1 \,.\, a \,.\, \exp((k_2 - k_1) \,.\, t))}{k_2 - k_1} + \mu$$

expression dans laquelle μ désigne une constante d'intégration.

La solution générale de (2') est donc :

$$[B](t) = \frac{k_1 \,.\, a \,.\, \exp(-k_1 \,.\, t)}{k_2 - k_1} + \mu \,.\, \exp(-k_2 \,.\, t)$$

L'utilisation de la condition $[B](0) = 0$ permet la détermination de μ. D'où :

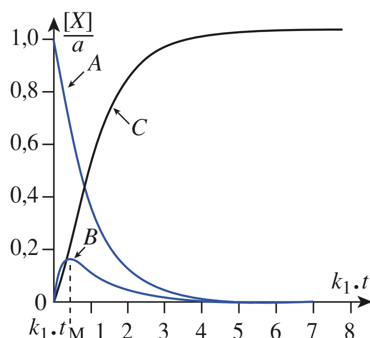
$$\boldsymbol{[B](t) = \frac{k_1 \,.\, a}{k_2 - k_1} \,.\, (\exp(-k_1 \,.\, t) - \exp(-k_2 \,.\, t))}$$

■ $[C](t)$ peut être déterminée à partir de (3), mais il est aussi simple d'utiliser le bilan de matière global :

$$\forall t, \quad [A](t) + [B](t) + [C](t) = [A](0) + [B](0) + [C](0) = a$$

On obtient ainsi :

$$\boldsymbol{[C](t) = a \,.\, \left(1 + \frac{k_1 \,.\, \exp(-k_2 \,.\, t) - k_2 \,.\, \exp(-k_1 \,.\, t)}{k_2 - k_1}\right)}$$



Doc. 7 Composition du système en fonction du temps. Pour le système représenté : $k_2 / k_1 = 4$.
On a alors
$k \,.\, t_M \approx 0{,}43$ et $[B](t_M) \approx 0{,}16 \,.\, a$.

4.3 • Représentation graphique

La courbe représentant $[A](t)$ est classique ; elle a déjà été présentée au *chapitre* 3 (*cf.* § 6.3.). Étudions celle de $[B](t)$:

$$\frac{\mathrm{d}[B]}{\mathrm{d}t} = \frac{k_1 \,.\, a}{k_2 - k_1} \,.\, (-k_1 \,.\, \exp(-k_1 \,.\, t) + k_2 \,.\, \exp(-k_2 \,.\, t))$$

Cette dérivée s'annule en changeant de signe pour :

$$\frac{k_1}{k_2} = \exp((k_1 - k_2) \,.\, t), \quad \text{soit pour} \quad t = \frac{1}{k_1 - k_2} \,.\, \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = t_M$$

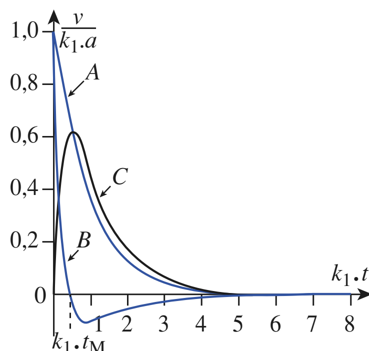
Cette expression définit une date t positive quels que soient k_1 et k_2.

La concentration de B est alors maximale et vaut :

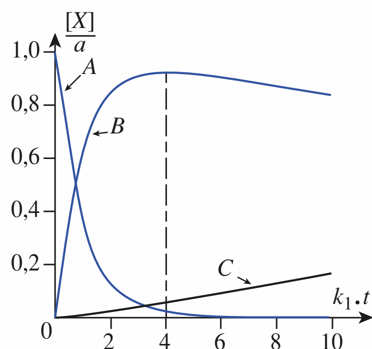
$$[B](t_M) = a \,.\, \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}}$$

Par dérivation de la relation (3), on obtient :

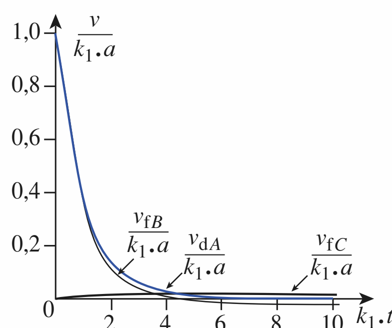
$$\frac{\mathrm{d}^2[C]}{\mathrm{d}t^2} = k_2 \,.\, \frac{\mathrm{d}[B]}{\mathrm{d}t}$$



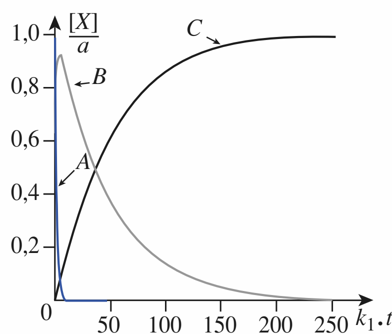
Doc. 8 Vitesse de disparition de A et vitesses de formation de B et C.



Doc. 9 Composition du mélange réactionnel au début de l'évolution du système. Pour le système représenté : $k_2 / k_1 = 1/50$. On lit, sur la courbe, $t_M \approx 4/k_1$.



Doc. 10 Comparaison, en début de réaction, de la vitesse de disparition de A et des vitesses de formation de B et C. Pour le système représenté : $k_2 / k_1 = 1/50$.



Doc. 11 Composition du mélange réactionnel au cours de l'évolution du système. Pour le système représenté $k_2 / k_1 = 1/50$.

Donc, à $t = t_M$, comme $\frac{d[B]}{dt} = 0$: $\quad \frac{d^2[C]}{dt^2} = 0$

La courbe $[C](t)$ admet un point d'inflexion quand la courbe $[B](t)$ passe par son maximum (*doc.* 7 *et* 8).

Les réactions étant totales, on vérifie que :

$$\lim_{t \to \infty} [A](t) = \lim_{t \to \infty} [B](t) = 0 \; ; \quad \lim_{t \to \infty} [C](t) = a$$

4.4 • Conclusion

Les observations suivantes, faites pour des réactions successives du premier ordre, peuvent être généralisées.

• Lors de réactions consécutives d'ordre quelconque, non renversables, le milieu réactionnel contient, en plus des réactifs initialement présents et des produits qui se forment, des **espèces intermédiaires**. La concentration de ces espèces initialement nulle, croît, passe par un maximum, puis décroît.

• Quel que soit l'ordre des différentes réactions, leur caractère non renversable se traduit par la consommation totale des réactifs limitants. Cependant, contrairement au cas étudié ci-dessus, les espèces intermédiaires ne sont pas toujours limitantes (*cf. exercice* 13).

• Dans un processus complexe décrit par l'équation globale : $B_1 = B_k$, et mettant en jeu une ou plusieurs espèces intermédiaires I, *la vitesse de disparition du réactif B_1 n'est pas forcément égale à celle de formation du produit B_k .*

Malgré le bilan $B_1 = B_k$, on ne peut pas définir une vitesse de réaction, mais seulement les vitesses de formation (et de disparition) des différents constituants.

***Pour s'entraîner :* ex. 5**

5 Approximations

Examinons, dans le cas de deux réactions consécutives d'ordre 1, l'influence des valeurs respectives des constantes de vitesse des deux étapes.

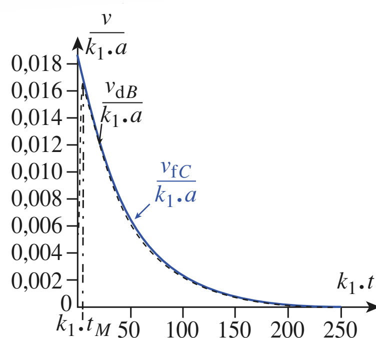
5.1 • Différentes situations

5.1.1. Cas où k_1 est très supérieur à k_2

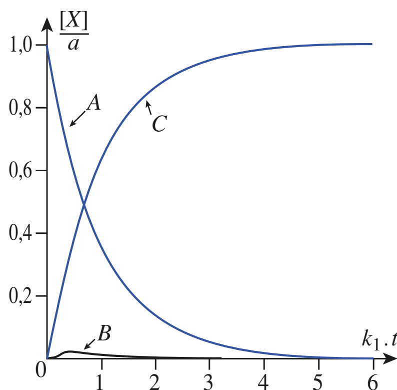
■ Étude qualitative

k_1 est la constante de disparition de A : celui-ci a pratiquement disparu après une durée de l'ordre de $5/k_1$ (*doc.* 9 *et* 10).

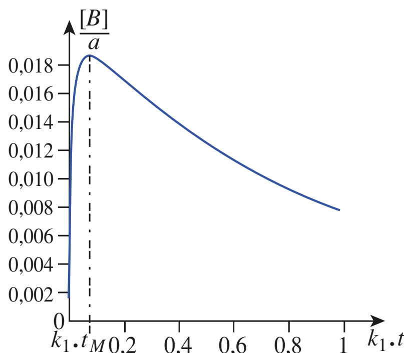
k_1 est également la constante de formation de l'espèce intermédiaire B, consommée par la réaction de constante k_2. Comme $k_1 >> k_2$, B commence par s'accumuler dans le milieu avant de disparaître (*doc.* 9). Sa transformation en produit C est pratiquement achevée après une durée de l'ordre de $5/k_2$, beaucoup plus longue que la durée de disparition de A, $5/k_1$ (*doc.* 9 et 11).



Doc. 12 Comparaison, pour $t > t_M$, de la vitesse de disparition de B et de la vitesse de formation de C. Dès que $t > t_M$, $v_{dB} \approx v_{fC}$.



Doc. 13 Évolution de la composition du mélange réactionnel au cours des réaction, pour $k_2 >> k_1$. Le diagramme a été tracé avec $k_2 / k_1 = 50$.



Doc. 14 Variation de la concentration de B au début de la réaction.
Pour $k_2 / k_1 = 50$: $k_1 . t_M \approx 0{,}080$; $[B](t_M)/a < 20/1000$.

■ **Étude quantitative**

Comme $k_1 >> k_2$, on a, sauf pour $t \approx 0$: $\exp(-k_1 . t) << \exp(-k_2 . t)$.

Donnons une expression approchée de $[C](t)$, établie précédemment :

$$[C](t) = a . \left(1 - \frac{k_2 . \exp(-k_1 . t) - k_1 . \exp(-k_2 . t)}{k_2 - k_1}\right)$$

$$[C](t) \approx a . \left(1 - \frac{-k_1 . \exp(-k_2 . t)}{-k_1}\right)$$

$$\boldsymbol{[C](t) \approx a(1 - \exp(-k_2 . t))}$$

Sauf pour $t \approx 0$, **la concentration du produit C ne dépend pratiquement que de l'étape 2, c'est-à-dire de l'étape dont la constante de vitesse est la plus faible.** La réaction est achevée au bout d'une durée égale à quelques $(1/k_2)$.

Pour $k_1 >> k_2$, la courbe $[C](t)$ est, pour $t > t_M$, pratiquement confondue avec la courbe d'équation $a(1 - \exp(-k_2 . t))$ (*doc.* 11 *et* 12).

5.1.2. Cas où k_1 est très inférieur à k_2

■ **Étude qualitative**

La disparition du réactif A reste contrôlée par la seule constante k_1 ; A a donc pratiquement disparu après une durée de l'ordre de $5/k_1$.

Comme $k_2 >> k_1$, B est consommé par la réaction (2) dès qu'il est formé par la réaction (1) : il ne peut donc pas s'accumuler dans le milieu et sa concentration reste très faible (*doc.* 13 *et* 14). La formation du produit C dépend donc de la vitesse de disparition de A : elle est pratiquement achevée après une durée de l'ordre de $5/k_1$ (*doc.* 15).

■ **Étude quantitative**

Comme $k_2 >> k_1$, on a, sauf pour $t \approx 0$: $\exp(-k_1 . t) >> \exp(-k_2 . t)$.

Comme précédemment, donnons une expression approchée de $[B](t)$ et $[C](t)$, pour $t \neq 0$:

- $[B](t) \approx \frac{k_1 . a}{k_2} . \exp(-k_1 . t)$
- $[C](t) \approx a . (1 - \exp(-k_1 . t))$

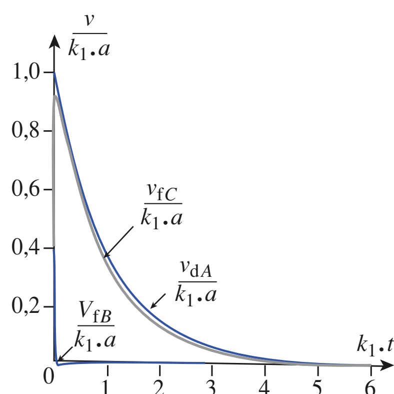
Sauf pour $t \approx 0$, les concentrations du réactif B et du produit C ne dépendent pratiquement que de l'étape 1, c'est-à-dire de l'étape dont la constante de vitesse est la plus faible. La réaction est achevée au bout d'une durée égale à quelques $(1/k_1)$.

5.2 • Approximation de l'étape cinétiquement déterminante

Quand $k_1 >> k_2$, la vitesse de formation du produit C ne dépend pratiquement que de l'étape 2. Quand $k_1 << k_2$, la vitesse de formation du produit C ne dépend pratiquement que de l'étape 1. Dans les deux cas, la vitesse de formation du produit C est déterminée par l'étape dont la constante de vitesse est la plus faible. C'est cette étape qui impose son échelle de temps, constituée par l'inverse de sa constante de vitesse.

■ **Généralisation**

La généralisation des remarques précédentes est à la base de **l'approximation de l'étape cinétiquement déterminante**.



Doc. 15 Comparaison de la vitesse de disparition de A et des vitesses de formation de B et C. Pour $t > t_M$, $v_{fC} \approx v_{dA}$.

(*) Il ne serait pas exact de dire que les étapes qui suivent l'étape cinétiquement déterminante sont rapides car leur vitesse est, en réalité, égale à celle de cette étape. On qualifie parfois de *difficile* l'étape cinétiquement déterminante et de *faciles* les étapes qui la suivent.

Si, dans une série de réactions successives, l'une des étapes présente une *échelle de temps beaucoup* plus grande que celle des autres étapes, cette étape, appelée *étape cinétiquement déterminante* de la suite de réactions, impose sa vitesse aux étapes suivantes et donc à la réaction globale de formation des produits(*).

Définition de l'échelle de temps d'un système en réaction

• Pour une réaction d'ordre 1, la constante de vitesse k est homogène à l'inverse d'une durée : la durée caractéristique (ou *constante de temps*) de la réaction est donc naturellement donnée par l'inverse de sa constante de vitesse.

• Pour une réaction d'ordre 2, k est homogène à l'inverse du produit d'une durée et d'une concentration : une *durée caractéristique* de l'évolution du système est donnée par l'inverse du produit de k et d'une *concentration caractéristique* du système étudié.

Exemple :

Soit un système, siège de la réaction d'équation : $A \xrightarrow{k} B$ d'ordre 2 par rapport à A. a désignant la concentration initiale en A dans le système, la constante de temps de ce système est donnée par : $\tau = \frac{1}{k \cdot a}$.

• Lorsque les réactions successives sont de même ordre, l'étape cinétiquement déterminante est généralement celle dont la constante de vitesse est la plus faible.

• Lorsque les réactions ont des ordres différents, on ne peut comparer des constantes qui n'ont alors pas la même dimension ; il est alors nécessaire de s'intéresser aux échelles de temps de chacune des réactions. L'utilisation de l'outil informatique est alors essentielle pour l'étude de telles réactions.

5.3 • Approximation de l'état quasi stationnaire

Exemple

Revenons sur le cas $k_1 << k_2$. La constante de formation de B est beaucoup plus faible que sa constante de disparition : B est donc une espèce très réactive. De plus, B ne figure ni parmi les réactifs initialement présents ni parmi les produits stables que forment la séquence de réactions ; B joue donc, dans ce cas, le rôle d'**intermédiaire réactionnel.**

Sa concentration reste très inférieure aux autres concentrations, si l'on excepte les premiers instants (les produits ont alors une concentration négligeable) et les derniers instants de la réaction (les réactifs ont alors une concentration négligeable) (*doc.* 14).

D'autre part, les courbes représentant les vitesses de formation ou de disparition des différentes espèces montrent que, dans ce cas, $\frac{d[B]}{dt}$ est pratiquement négligeable devant les autres vitesses, sauf pour les premiers instants de la réaction (*doc.* 15).

Généralisation

La généralisation des remarques précédentes est à la base de **l'approximation de l'état quasi stationnaire (pour les concentrations des intermédiaires réactionnels) souvent désignée par le sigle A.E.Q.S. (**)**

(**) L'approximation de l'état quasi stationnaire (A.E.Q.S.) est parfois encore appelé « Principe de Bodenstein » quoiqu'il ne s'agisse pas d'un principe mais d'une approximation.

Soit un intermédiaire réactionnel *I* formé par une réaction et consommé par un ensemble d'autres réactions. À condition que l'une au moins de ces réactions soit beaucoup plus facile que la réaction de formation de *I*, on peut montrer qu'après une période dite d'*induction* :

• la concentration de *I* reste faible par rapport aux concentrations des réactifs (en début de réaction) et des produits (vers le fin de la réaction) ;

• la vitesse volumique globale de formation de *I* est négligeable par rapport aux vitesses volumiques de formation des produits et de disparition des réactifs de la réaction. La concentration du centre actif est alors dans un état *quasi stationnaire*. Mathématiquement, cette hypothèse se traduit par la relation :

$$\frac{d[I]}{dt} \approx 0$$

Ces deux approximations sont utilisées fréquemment pour simplifier l'étude des mécanismes réactionnels. Nous détaillerons leurs conditions d'application au chapitre suivant.

Pour s'entraîner : ex. 6

CQFR

Dans un processus complexe mettant en jeu plusieurs réactions, on ne peut pas définir ***une*** vitesse de réaction, mais seulement les vitesses de formation (et de disparition) des différents constituants.

Principaux types de réactions complexes

• ***Réactions jumelles***

Des réactions sont dites *parallèles* si un de leur réactif est commun : elles peuvent alors se dérouler *parallèlement* dans le mélange réactionnel. Deux réactions *parallèles* sont dites *jumelles* si elles ont les mêmes réactifs.

Pour deux réactions jumelles, non renversables et ayant les mêmes ordres partiels, la réaction la plus avancée est toujours celle qui est la plus rapide. Dans ce cas, la composition du mélange réactionnel est *sous contrôle cinétique* c'est-à-dire qu'elle est indépendante de la stabilité relative des produits formés : le produit le plus abondant est celui qui se forme le plus rapidement.

• ***Réactions opposées***

Lorsqu'un système est le siège de deux réactions opposées, on observe, quel que soit l'ordre des réactions directe et inverse, que les réactifs et les produits coexistent dans le milieu réactionnel à la fin de la réaction. Le système étant alors le siège d'un équilibre chimique, les concentrations des différentes espèces satisfont à la constante d'équilibre, encore appelée constante *thermodynamique*, K^0.

L'équilibre chimique est un équilibre *dynamique* : le système est toujours le siège des deux réactions opposées, mais les espèces fournies par l'une sont consommées par l'autre de manière à ce que la composition du système ne varie pas au cours du temps.

La composition du mélange réactionnel est *sous contrôle thermodynamique*, c'est-à-dire qu'elle traduit la stabilité *relative* des espèces présentes dans le milieu.

• ***Réactions consécutives***

Deux réactions sont dites *consécutives* (ou *successives*) si certaines espèces produites par l'une figurent parmi les réactifs de l'autre.

Lors de réactions consécutives d'ordres quelconques, non renversables, le milieu réactionnel contient, en plus des réactifs initialement présents et des produits qui se forment, des *espèces intermédiaires* : la concentration de ces espèces initialement nulle, croît, passe par un maximum, puis décroît.

Quel que soit l'ordre des différentes réactions, leur caractère non renversable se traduit par la consommation totale des réactifs limitants : cependant, les espèces intermédiaires ne sont pas toujours limitantes.

Approximations pour l'étude des réactions complexes

• ***Approximation de l'étape cinétiquement déterminante***

Si, dans une série de réactions successives, l'une des étapes présente une *échelle de temps* beaucoup plus grande que celle des autres étapes, cette étape, appelée *étape cinétiquement déterminante* de la suite de réactions, impose sa vitesse aux étapes suivantes et donc à la réaction globale de formation des produits.

• ***Approximation de l'état quasi stationnaire (A.E.Q.S.)***

Soit un intermédiaire réactionnel I formé par une réaction et consommé par un ensemble d'autres réactions. À condition que l'une au moins de ces réactions soit beaucoup plus facile que la réaction de formation de I, on peut montrer qu'après une période dite d'*induction* :

• la concentration de I reste faible par rapport aux concentrations des réactifs (en début de réaction) et des produits (vers le fin de la réaction) ;

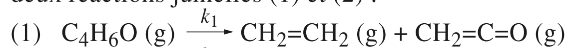
• la vitesse volumique globale de formation de I est négligeable par rapport aux vitesses volumiques de formation des produits et de disparition des réactifs de la réaction. La concentration du centre actif est alors dans un état *quasi station-naire*. Mathématiquement, cette hypothèse se traduit par la relation : $\frac{d[I]}{dt} \approx 0$.

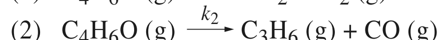
Exercices

Applications directes du cours

1 Décomposition de la cyclobutanone

À température élevée, la cyclobutanone C_4H_6O noté B se décompose en un mélange d'éthène C_2H_4, de cyclopropane C_3H_6, de monoxyde de carbone CO et de cétène CH_2CO. On peut décrire l'évolution du système par les deux réactions jumelles (1) et (2) :


(1) $C_4H_6O\ (g) \xrightarrow{k_1} CH_2{=}CH_2\ (g) + CH_2{=}C{=}O\ (g)$


(2) $C_4H_6O\ (g) \xrightarrow{k_2} C_3H_6\ (g) + CO\ (g)$

Le mélange réactionnel gazeux est analysé par chromatographie. Lors d'une expérience conduite à 656 K, avec une concentration initiale de 6,5 mmol . L^{-1}, on obtient les résultats suivants :

t (h)	$[C_2H_4]$ (µmol . L^{-1})	[CO] (µmol . L^{-1})
2	0,872	0,141
4	1,608	0,259
6	2,230	0,360
8	2,755	0,444
10	3,198	0,516
14	3,887	0,627
20	4,568	0,737
24	4,864	0,785
32	5,225	0,843
36	5,332	0,860
50	5,516	0,890
60	5,562	0,897

1 • a. Faire un tableau d'avancement en notant ξ_{V1} et ξ_{V2} les avancements volumiques des deux réactions.

b. Montrer que l'on peut déduire, des données expérimentales, l'évolution de la concentration de cyclobutanone en fonction du temps.

c. Tracer la courbe donnant $[B]$ en fonction du temps t. En déduire $\tau_{1/2}$, le temps de demi-réaction du système, c'est-à-dire la durée au bout de laquelle la moitié de la cyclobutanone initialement présente a été décomposée.

2 • a. Les réactions (1) et (2) sont toutes deux du premier ordre. Établir l'équation différentielle qui régit la concentration de cyclobutanone en fonction du temps.

b. La résoudre et donner l'expression littérale du temps de demi-réaction.

c. Établir les équations différentielles qui régissent les avancements volumiques des deux réactions. En déduire l'expression des concentrations $[C_2H_4]$ et [CO] en fonction du temps.

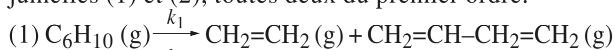
d. D'après ce résultat, comment évolue le rapport $[C_2H_4]$ / [CO] au cours de l'expérience ? Comparer avec les données expérimentales.

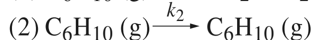
3 • Déduire de ce qui précède la valeur des constantes de vitesse. **SOS**

SOS : *Rapprocher les résultats du* **2 • b.** *et du* **2 • c.**

2 Réactions jumelles

Porté à température élevée, le vinylcyclobutane C_6H_{10} se transforme en un mélange d'éthène C_2H_4 noté E, de cyclohexène C_6H_{10} noté C, et de buta-1,3-diène C_4H_6. On peut décrire l'évolution du système par les deux réactions jumelles (1) et (2), toutes deux du premier ordre.


(1) $C_6H_{10}\ (g) \xrightarrow{k_1} CH_2{=}CH_2\ (g) + CH_2{=}CH{-}CH_2{=}CH_2\ (g)$


(2) $C_6H_{10}\ (g) \xrightarrow{k_2} C_6H_{10}\ (g)$

On a déterminé les constantes de vitesse de ces réactions à différentes températures.

θ (°C)	$10^4\ k_1$ (s^{-1})	$10^4\ k_2$ (s^{-1})
296,7	0,262	0,151
306,4	0,553	0,337
315,9	1,125	0,656
320,8	1,614	0,900
325,9	2,269	1,299
330,5	3,197	1,776
335,6	4,559	2,411
345,6	8,840	4,720
355,6	17,660	8,730

1 • Montrer que les deux processus suivent la loi d'Arrhenius. Déterminer, pour chaque réaction, le facteur de fréquence et l'énergie d'activation. **SOS**

2 • a. On réalise une expérience à température et volume constants, en partant de vinylcyclobutane (noté VB) pur. Établir l'équation différentielle qui régit la concentration de vinylcyclobutane en fonction du temps. Quelle est la constante de temps correspondante ?

b. Résoudre cette équation différentielle. Au bout de combien de temps l'évolution du système est-elle achevée à 1 % près ?

c. Établir les équations différentielles qui régissent les avancements volumiques des deux réactions.

En déduire l'expression des concentrations en éthène $[E]$ et en cyclohexène $[C]$ en fonction du temps.

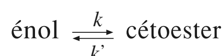
d. D'après ce résultat, comment évolue le rapport $[E] / [C]$ au cours de l'expérience ?

3 • On effectue une expérience à 330,5 °C. La concentration initiale en vinylcyclobutane est de 8,9 $mmol.L^{-1}$. Quelle est la durée de l'expérience ? Quelle est la composition finale du mélange réactionnel ?

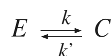
SOS : **1 •** *Linéariser la loi d'Arrhenius, puis utiliser une méthode graphique ou une régression linéaire.*

3 Étude d'un équilibre énol-cétone

On étudie l'équilibre :



représenté par :



On réalise une solution de 3-oxobutanoate d'éthyle dans le chloroforme, dans laquelle les concentrations en énol E et en cétoester C valent respectivement e_0 et c_0 à l'instant $t = 0$, et e et c à l'instant t. La concentration totale est égale à a_0. On appelle x_0 et x les fractions molaires d'énol respectivement à l'instant initial et à l'instant t.
À l'instant initial, on introduit un catalyseur et on suit l'évolution de la fraction molaire d'énol x au cours du temps. Elle peut être déterminée par un dosage rédox.
Des prélèvements ont été réalisés à différents instants ; les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

t / h	0	71,8	215,8	333,3	506,0	∞
x	x_0=0,366	0,277	0,174	0,130	0,100	x_e=0,078

On désigne par k' la constante de vitesse associée à la formation de l'énol et par k celle associée à sa disparition. On admet que l'ordre partiel par rapport aux deux constituants est 1.

1 • a. Exprimer la vitesse d'apparition de l'énol à l'instant t en fonction de k, k', e et c. **SOS**

b. Montrer que : $\frac{dx}{dt} = -(k + k').x + k'$

c. Que devient cette expression lorsque x a atteint sa valeur d'équilibre $x_{éq}$? En déduire une relation entre $x_{éq}$, fraction molaire d'énol à l'équilibre, k et k'.

2 • a. Intégrer l'équation différentielle établie au **1) b)** et trouver une relation entre t, k, k', x et x_0. **SOS**

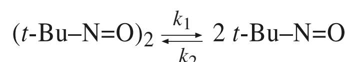
b. Vérifier que l'expression proposée est en accord avec les résultats expérimentaux. **SOS**

c. Déduire des résultats expérimentaux les valeurs de k et k'. **SOS**

SOS : **1 • a.** *Faire un tableau d'avancement volumique.*
2 • a. *Revoir, si nécessaire, la technique de résolution de ce type d'équation différentielle (par exemple, le paragraphe* **3.2**.
b. *Tracer une représentation linéarisée ou effectuer une régression linéaire.*
c. *Déduire (k+k') du* **b.**, *puis utiliser ensuite la relation du* **1 • c.**

4 **Dissociation d'un dimère

1 • Le 2-méthyl-2-nitrosopropane (ou nitrosotertiobutane t-BuNO) a pour formule $(CH_3)_3C—N=O$.
À l'état solide, il existe en réalité sous forme de dimère $(t\text{-BuNO})_2$ (noté D). En solution ou en phase gazeuse, le dimère est en équilibre avec le monomère (noté M) selon une réaction renversable d'équation :



Les valeurs de ces constantes de vitesse en fonction de la température sont données par :

$k_1 = 2{,}80.10^{13}.\exp(-90{,}3.10^3/R.T)\ s^{-1}$

$k_2 = 1{,}20.10^4.\exp(-39{,}8.10^3/R.T)\ mol^{-1}.L.s^{-1}$

a. Calculer numériquement k_1 et k_2 à 30 °C.

b. Déterminer l'ordre de ces deux réactions. **SOS**

2 • Écrire la vitesse de disparition de D et en déduire une relation entre les concentrations d'équilibre et les constantes de vitesse. **SOS**

3 • On dissout 81,0 mg de dimère dans 10,0 mL d'heptane qui joue le rôle de solvant, puis on laisse s'établir l'équilibre à 30 °C.
Déterminer $[D]_1$ et $[M]_1$, concentrations d'équilibre à cette température. **SOS**

4 • À un instant pris pour instant origine, on prélève 0,35 mL de la solution précédente et on le mélange à 2,2 mL d'heptane pur, pris à la même température. On homogénéise la solution et on étudie l'évolution du mélange vers son nouvel état d'équilibre : déterminer $[D]_\infty$ et $[M]_\infty$, les nouvelles concentrations d'équilibre. **SOS**

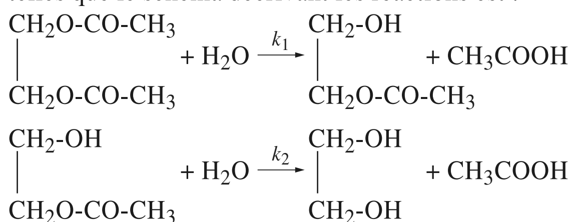
5 • Comparer la vitesse de la réaction (2), à l'instant pris pour instant origine et à l'équilibre. Faire de même pour la réaction (1). En déduire une simplification dans l'expression de la vitesse de disparition de D. Résoudre l'équation différentielle simplifiée et exprimer $[D](t)$. **SOS**

6 • Le monomère absorbe à 678 nm tandis que le dimère absorbe autour de 294 nm. Montrer qu'en suivant, par spectrophotométrie, l'absorbance de la solution à 294 nm en fonction du temps, il est possible de déterminer l'une des constantes de vitesse.

SOS : **1 • b.** *Exploiter les unités des constantes de vitesse.*
2 • *À l'équilibre, la composition du système est indépendante du temps.*
3 • *Traduire la conservation de la matière et obtenir une équation du second degré en* $[M]_1$.
4 • *Procéder comme au* **3**, *après avoir calculé la concentration initiale.*
5 • *« à l'instant initial » signifie « immédiatement après dilution, mais avant toute réaction ». Comparer les variations relatives des deux vitesses.*

5 Hydrolyse d'un diester

On se propose d'étudier l'hydrolyse, catalysée par l'acide chlorhydrique, du diacétate de glycol dans des conditions telles que le schéma décrivant les réactions est :



Les conditions de milieu sont telles que la réaction inverse est négligeable. On modélise cette réaction selon le schéma suivant où l'eau est le solvant et la concentration en acide chlorhydrique (catalyseur) est aussi constante :


$$A \xrightarrow{k_1} B + C \qquad\qquad B \xrightarrow{k_2} D + C$$

où A est le diacétate de glycol, B le monoacétate de glycol, C l'acide acétique et D le glycol ;
k_1 et k_2 sont les constantes de vitesse des deux réactions.
Au temps $t = 0$, on appelle a la concentration de A, celles de B, C et D étant nulles. Au temps t, x est la concentration de A transformé, y et z les concentrations de B et D formés.

1 • a. Quelle est la relation entre x, y et z ?

b. On suppose que l'on mesure l'avancement de cette réaction d'hydrolyse par mesure d'acidité : tout revient, en soustrayant l'acidité du catalyseur présent, à une mesure de la quantité d'acide acétique produit des deux réactions (1) et (2). Quelle est en fonction de x, y et z l'expression de la concentration de l'acide acétique ?

2 • a. Donner, en fonction du temps, l'expression de la vitesse de disparition de A et d'apparition de B.

b. Déduire, de la question précédente, l'expression des variations de $[B]$ et $[C]$ en fonction du temps.

3 • Déterminer l'instant où la concentration du monoester du glycol passe par un maximum.

4 • À 18 °C, pour une solution à 0,5 mol.L^{-1} en diacétate de glycol dans l'eau en présence d'acide chlorhydrique 0,01 mol.L^{-1}, la réaction est lente. On donne le tableau des valeurs de la concentration en acide formé en fonction du temps.

t (h)	7	24	31	48	55	72	80	120	336
$[C]$(mol.L^{-1})	0,01	0,035	0,045	0,07	0,08	0,10	0,11	0,16	0,39

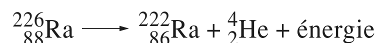
Montrer que la cinétique de formation de C est celle prévue en **3)** avec $k_1 = 2\,k_2$. Justifier qualitativement la relation entre les deux constantes de vitesse.
En déduire la date de l'instant où la concentration du monoester est maximale. Montrer que cette concentration maximum vaut 0,25 mol.L^{-1}.

(D'après Concours E.N.S.)

6 Désintégrations successives

1 • a. Dans la notation d'un noyau, ${}^{A}_{Z}X$, que représentent les symboles A et Z ?

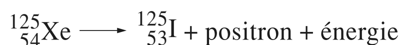
b. Le radium 226 se désintègre selon l'acte élémentaire :


$$^{226}_{88}\text{Ra} \longrightarrow {}^{222}_{86}\text{Ra} + {}^{4}_{2}\text{He} + \text{énergie}$$

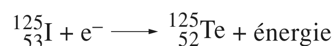
La réaction nucléaire de désintégration est d'ordre 1, avec une constante de vitesse $k = 1{,}355 \cdot 10^{-11}$ s^{-1}.
Soit $P(t)$ la population d'un échantillon de Radium 226 à la date t et P_0 la population à $t = 0$.
Expliciter l'expression de $P(t)$.

c. On appelle *période T* la durée au bout de laquelle la population initiale a été divisée par deux. Exprimer la période du système considéré. Montrer que cette période est caractéristique du noyau considéré, mais qu'elle ne dépend pas de la taille de l'échantillon considéré.

2 • L'iode 125 ${}^{125}_{53}$I est obtenu à partir du xénon 125 selon le processus suivant :


$$^{125}_{54}\text{Xe} \longrightarrow {}^{125}_{53}\text{I} + \text{positron} + \text{énergie}$$

avec une période $T_1 = 18$ h.
L'iode 125 obtenu se transforme en tellure 125, ${}^{125}_{52}$Te, par capture d'un électron par le noyau selon le processus suivant :


$$^{125}_{53}\text{I} + e^- \longrightarrow {}^{125}_{52}\text{Te} + \text{énergie}$$

avec une période $T_2 = 60$ jours.

a. Établir le système d'équations différentielles régissant la population des différents noyaux.

b. Dans le passage du xénon 125 au tellure 125, peut-on appliquer l'approximation de l'état quasi stationnaire (A.E.Q.S.) à l'iode 125 ? Justifier la réponse.

c. Dans le passage du xénon 125 au tellure 125, peut-on appliquer l'approximation de l'étape cinétiquement déterminante (A.E.C.D.) ? Justifier la réponse.

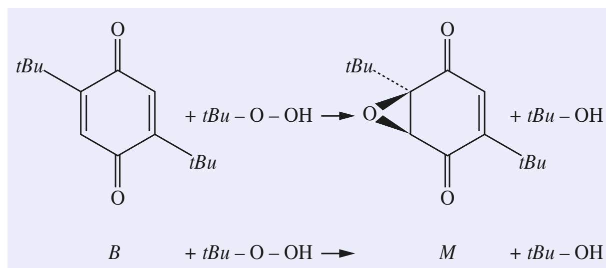
d. On dispose, à la date $t = 0$, d'un échantillon contenant uniquement une quantité N_0 de $^{125}_{54}Xe$. À l'aide d'approximations « grossières », établir à partir de quelle date t et pour quelle durée d l'échantillon renfermera au moins 90 % d'iode 125.

(D'après Concours Centrale – Supélec.)

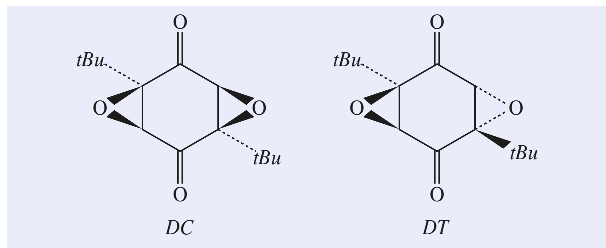
Utilisation des acquis

7 *Époxydations

En présence d'un catalyseur, le 2,5-di-*tertio*butyl-1,4-benzoquinone B réagit sur le *tertio*butylhydroperoxyde pour donner des époxydes. Le monoépoxyde M se forme tout d'abord selon :

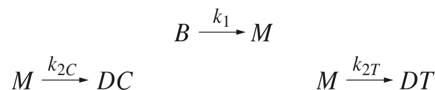


Puis l'action du peroxyde tBuOOH sur M fournit un mélange de *cis* et de *trans* diépoxydes, respectivement noté DC et DT :



On utilise un excès d'hydroperoxyde, si bien que toutes les réactions apparaissent comme du premier ordre par rapport à la dicétone correspondante, B ou M. Toutes les réactions sont totales et se déroulent dans un système homogène.

À l'instant origine, la concentration en B est b, les concentrations en M, DC et DT étant nulles.
On a donc l'ensemble de réactions, toutes d'ordre 1 :



$$B \xrightarrow{k_1} M$$
$$M \xrightarrow{k_{2C}} DC \qquad M \xrightarrow{k_{2T}} DT$$

1 • Traduire les hypothèses de l'énoncé, puis effectuer un bilan cinétique. **SOS**

2 • Il est possible, *sans résoudre le système d'équations différentielles*, de préciser certaines caractéristiques du système.

a. Quelles sont les limites de $[B]$ et $[M]$ quand t tend vers l'infini ?

b. Quelles sont les valeurs des différentes vitesses de formation à $t = 0$?

c. Justifier l'existence d'un extremum pour l'une des concentrations. **SOS**

d. Former le quotient v_{2C}/v_{2T}. Montrer que, compte tenu des conditions initiales, il en résulte une relation très simple entre les concentrations $[DC]$ et $[DT]$. En déduire les valeurs limites de ces deux concentrations quand t tend vers l'infini. **SOS**

e. Utiliser ces renseignements pour tracer *qualitativement* $[B]$, $[M]$, $[DC]$ et $[DT]$ en fonction du temps, sachant que $\dfrac{k_1}{k_{2C}} = 4{,}8$ et $\dfrac{k_{2C}}{k_{2T}} = 2{,}4$.

3 • On veut, à présent, établir les expressions de $[B]$, $[M]$, $[DC]$ et $[DT]$ en fonction du temps.

a. Résoudre l'équation différentielle (α), portant sur $[B](t)$.

b. Utiliser le résultat pour résoudre l'équation différentielle (β), portant sur $[M](t)$. **SOS**

c. En déduire les solutions des équations (χ) et (δ) portant sur $[DC](t)$ et $[DT](t)$. **SOS**

SOS : **1 •** *Écrire d'abord l'expression et la loi cinétique pour v_1, v_{2T} et v_{2C}. Exprimer ensuite les vitesses globales de formation de chaque constituant.*
2 • c. *Étudier le signe des dérivées temporelles des différents constituants.*
d. *Montrer que les vitesses de formation de DC et DT sont proportionnelles ; intégrer entre $t = 0$ et t en tenant compte des conditions initiales.*
3 • b. *Revoir, si nécessaire, la technique de variation de la constante permettant la résolution de ce type d'équation différentielle (par exemple, le paragraphe 4.2.).*
c. *Utiliser la conservation de la matière et les résultats de la question* **2 • d.**

8 Étude de désintégrations

Certains isotopes du bismuth, tel ^{210}Bi sont radioactifs, et participent à des *familles radioactives* ; nous nous intéresserons à la *famille* :



$$^{210}\text{Bi} \longrightarrow {}^{210}\text{Po} \longrightarrow {}^{206}\text{Pb}$$

Dans ces réactions naturelles, toutes deux du premier ordre, la période (ou demi-vie ou temps de demi-réaction) du bismuth est T_1 = 5,02 jours et la constante de vitesse associée est notée λ_1 ; la période ou demi-vie du polonium est T_2 = 138,4 jours et la constante de vitesse associée λ_2 ; le plomb ^{206}Pb est stable.

1 • Préciser les transformations qui ont lieu au cours des deux étapes. On pourra faire un bilan des particules élémentaires en précisant leur nature et leur nombre. Chaque réaction n'implique qu'un seul type de particule élémentaire chargée. **SOS**

2 • On considère un échantillon contenant à l'instant t = 0, une quantité N_0(Bi) d'atomes de bismuth ^{210}Bi et une quantité N_0(Po) d'atomes de ^{210}Po et une quantité N_0(Pb) d'atomes de ^{206}Pb.

a. Exprimer, les quantités de chaque élément à l'instant t, soit N(Bi)(t), N(Po)(t) et N(Pb)(t) en fonction du temps t, des constantes λ_1 et λ_2 et de N_0(Bi), N_0(Po) et N_0(Pb).

b. Pourquoi ne peut-on avoir, à t = 0, N_0(Po) = 0 et N_0(Pb) = 0 ?

c. En déduire la date à laquelle la quantité de ^{210}Po est maximale dans l'hypothèse où : N_0(Bi) = 50 N_0(Po). Exprimer alors le rapport N(Po) / N_0(Po).

d. Tracer, sur un même graphe, l'allure des courbes N(Bi)(t), N(Po)(t) et N(Pb)(t) avec les données de la question **2) c)** et N_0(Pb) = 0,5 N_0(Po).

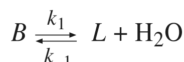
SOS : **1 •** *Chercher le numéro atomique des différents éléments ; utiliser la conservation du nombre de nucléons et de la charge.*

(D'après concours Centrale, Supélec.)

9 **Lactonisation de l'acide 4-hydroxybutanoïque

En présence d'acide chlorhydrique, l'acide 4-hydroxybutanoïque (noté B) donne, par estérification *intramoléculaire*, un ester, la γ-butyrolactone (notée L).

La réaction d'estérification, symbolisée par :



$$B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} L + H_2O$$

est effectuée en milieu aqueux, en présence d'acide chlorhydrique utilisé comme catalyseur. Soit k_1 la constante de la vitesse correspondant à l'estérification, k_{-1} celle correspondant à l'hydrolyse. L'évolution de la réaction d'estérification est suivie par spectrophotométrie, seul B absorbant à la longueur d'onde utilisée.

1 • Rappeler l'expression de la loi de Beer-Lambert, en donnant la signification des différents termes. **SOS**
Les résultats de l'étude expérimentale, menée à 25 °C, sont rassemblés dans le tableau suivant, A_t désignant l'absorbance de la solution à l'instant de date t.

t (min)	0	23	31	50	68	73	82	100	123	160	∞
A_t	0,178	0,155	0,142	0,130	0,119	0,113	0,110	0,098	0,091	0,079	0,048

2 • Soit $b = [B]_0$ la concentration initiale de B, $(b - \xi_V)$ celle à l'instant de date t, $b_\infty = [B]_\infty$, la concentration de B obtenue quand l'équilibre est atteint. Utiliser les résultats expérimentaux pour calculer la valeur numérique de la constante d'équilibre de la réaction : $K^0 = [L]_\infty / [B]_\infty$. **SOS**

3 • a. En supposant les ordres partiels par rapport à B et L égaux à 1 et l'ordre par rapport à H_2O nul, exprimer la vitesse v de disparition de l'acide B à l'instant de date t. **SOS**

b. Quelle est la valeur de cette vitesse au bout d'un temps très long ? Déduire de ce résultat une relation entre k_1 et k_{-1}. **SOS**

4 • a. Intégrer l'équation différentielle établie précédemment et établir l'expression de $[B](t)$. **SOS**
Montrer que l'on obtient ainsi la relation :

$$\ln\left(\frac{A_t - A_\infty}{A_0 - A_\infty}\right) = -(k_1 + k_{-1}) \cdot t$$

b. Déterminer $(k_1 + k_{-1})$. Calculer k_1 et k_{-1} à 25 °C. **SOS**

5 • Sachant que k_1 est multipliée par 1,5 quand on étudie la réaction à 35 °C, calculer l'énergie d'activation de la réaction d'estérification, supposée constante, sur l'intervalle de température 25 – 35 °C. **SOS**

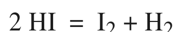
SOS : **1 •** *Revoir, si nécessaire, le principe de la spectrophotométrie dans l'annexe 2.*
2 • *L'équilibre est atteint au bout d'un temps infini. Exprimer $[L]_\infty$ en fonction de $[B]_0$ et de $[B]_\infty$, puis utiliser la loi de Beer-Lambert.*
3 • a. *Il s'agit de la vitesse globale de disparition de l'acide B.*
b. *Traduire le fait qu'à l'équilibre, la composition du système est indépendante du temps.*
4 • a. *Revoir, si nécessaire, la technique de résolution de ce type d'équation différentielle (par exemple, le paragraphe* **3.2**. *Utiliser la loi de Beer-Lambert.*

b. *Tracer* $ln\left(\dfrac{A_t - A_\infty}{A_0 - A_\infty}\right) = f(t)$ *ou effectuer une régression linéaire. Utiliser ensuite la relation du* **d.**

6 • *Utiliser la loi d'Arrhenius.*

10 Décomposition de l'iodure d'hydrogène

On étudie la dissociation de l'iodure d'hydrogène à 665 K, température à laquelle tous les corps sont gazeux. Cette réaction d'équation :



$$2\ HI = I_2 + H_2$$

conduit à un état d'équilibre chimique.

La réaction directe, de dissociation de l'iodure d'hydrogène, est du second ordre ainsi que la réaction inverse (ordre 1 par rapport à chacun des corps réagissant).

On appelle k_1 la constante de vitesse de la dissociation et k_2 la constante de vitesse de la synthèse (réaction inverse).

Au départ (temps $t = 0$), on introduit une quantité n_0 d'iodure d'hydrogène dans un récipient vide de volume V constant. On note c_0 la concentration initiale en iodure d'hydrogène et x la fraction d'iodure d'hydrogène dissocié.

Pour $c_0 = 44{,}6\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, on détermine, à différents instants, les valeurs de x suivantes :

***t* (min)**	60	120	240	∞
x	0,028	0,054	0,098	0,200

1 • Établir la relation existant entre k_1, k_2 et x_∞. On notera K le rapport k_1/k_2. **SOS**

2 • Montrer que la vitesse de la réaction peut se mettre sous la forme :

$$\frac{dx}{dt} = C \cdot (1 - A \cdot x) \cdot (1 + B \cdot x)$$

A, B et C sont des constantes positives. Calculer la valeur de A et B et donner l'expression de C en fonction de k_1 et c_0. **SOS**

3 • a. Intégrer l'équation différentielle. **SOS**

b. À l'aide de l'expression précédente et des données expérimentales, déterminer la valeur de la constante de vitesse k_1. **SOS**

4 • En déduire la valeur de la constante de vitesse k_2.

(D'après Concours Centrale, Supélec.)

SOS : **1 •** *Relier x à l'avancement. Au bout d'un temps infini, le système a atteint l'équilibre chimique.*

2 • *Relier la vitesse de la réaction à dx/dt, puis aux vitesses des réactions directe et inverse.*

3 • $\dfrac{dx}{(1 - A \cdot x)\cdot(1 + B \cdot x)} = C \cdot dt$ *s'intègre en* $ln\left(\dfrac{1 + B \cdot x}{1 - A \cdot x}\right) = C \cdot (A + B) \cdot t + Cte.$

11 *Absorption et élimination de l'éthanol

Les questions 1 et 2 sont indépendantes.

Dans le problème qui suit, on s'intéresse aux effets de l'absorption d'alcool (éthanol CH_3CH_2OH) par l'homme.

Par souci de simplification, on adopte les conventions arbitraires suivantes :

– l'estomac et l'intestin seront considérés comme un ensemble unique dénommé « estomac » de volume V_1 égal au volume de liquide absorbé et constant pour une expérience donnée ;

– le sang et les autres liquides contenus dans le corps seront considérés comme un ensemble unique dénommé « sang », de volume $V_2 = 40$ L, le même pour toutes les expériences.

Le phénomène peut alors se décomposer en trois étapes .

• *Étape* 1 : Un homme boit de l'alcool ; on admet que l'introduction du liquide dans l'estomac est *instantanée* et que la concentration y est uniforme.

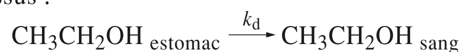
• *Étape* 2 : L'estomac laisse passer *sélectivement* l'alcool dans le sang. Bien que purement physique, ce processus peut se représenter par une loi du même type que celles de la cinétique chimique. D'autre part, la concentration de l'alcool dans le sang est constamment uniforme.

• *Étape* 3 : Les enzymes (catalyseurs biologiques) présents dans le sang permettent l'oxydation de l'alcool.

On se propose tout d'abord d'étudier les étapes 2 et 3 séparément.

1 • Passage de l'alcool à travers la paroi stomacale

Un individu boit 250 mL d'un liquide contenant 1 mole d'alcool. Celui-ci passe lentement dans le sang selon le processus :



$$CH_3CH_2OH_{\ \text{estomac}} \xrightarrow{k_d} CH_3CH_2OH_{\ \text{sang}}$$

schématisé par : $\quad A \xrightarrow{k_d} B$

Les données regroupées dans le *tableau* I présentent $(a - x)$, concentration de l'alcool dans l'estomac au cours du temps.

Tableau I

$(a - x)$ (mol . L^{-1})	4,0	3,0	2,5	1,6	0,2	0,1
***t* (min)**	0	1,73	2,80	5,50	18,0	22,0

a. Définir la vitesse volumique v_d de disparition de l'alcool dans l'estomac.

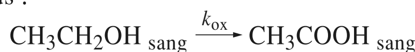
b. Déterminer l'ordre de cette disparition et la valeur de la constante k_d (avec son unité). **SOS**

c. Calculer la concentration y de l'alcool dans le sang au temps $t = 18$ min en supposant que l'oxydation de l'alcool ne se produit pas. **SOS**

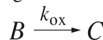
d. Donner la relation existant entre la vitesse de disparition de l'alcool dans l'estomac v_d, sa vitesse d'apparition dans le sang v_a, et les volumes V_1 et V_2. **SOS**

2 • Oxydation de l'alcool dans le sang

On injecte directement une certaine quantité d'alcool dans le sang et on en détermine la concentration en fonction du temps. On supposera, comme pour l'absorption, que l'injection est instantanée et que la concentration reste uniforme. L'alcool subit une oxydation dans le sang selon le processus :



$$CH_3CH_2OH_{\text{sang}} \xrightarrow{k_{ox}} CH_3COOH_{\text{sang}}$$

schématisé par :  $B \xrightarrow{k_{ox}} C$

Les données expérimentales sont présentées dans le *tableau* II.

Tableau II

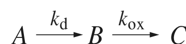
y (mmol . L^{-1})	50,0	41,3	32,6	23,9	15,2	6,5	0,000
***t*(h)**	0	2,00	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0

a. Définir la vitesse v_{ox} d'oxydation de l'alcool dans le sang.

b. Tracer la courbe $y(t)$ et en déduire l'ordre de la réaction d'oxydation. Déterminer la valeur de la constante de vitesse k_{ox}. Échelle : 1 cm pour 1 h ; 1 cm pour 5 mmol . L^{-1}.

3 • Problème de l'automobiliste

Depuis le 15 août 1995, un automobiliste ne peut conduire que si la teneur en alcool de son sang est inférieure à 10,9 mmol . L^{-1}, soit 0,5 g . L^{-1}. On est donc amené à étudier le phénomène *absorption-oxydation* de l'alcool dans son ensemble. Pour cela, on fera une hypothèse supplémentaire : les lois de vitesse étudiées séparément restent vérifiées.



$$A \xrightarrow{k_d} B \xrightarrow{k_{ox}} C$$

Soit v la vitesse globale d'apparition de l'alcool dans le sang : $v = dy/dt$.

a. Exprimer v en fonction de la concentration de l'alcool dans l'estomac $(a - x)$ au temps t, des constantes k_d et k_{ox} et en tenant compte de la dilution dans le sang. Intégrer cette expression pour obtenir $y = f(t)$.

b. Un conducteur absorbe 600 mL de liquide contenant 1,2 mole d'alcool. Déterminer l'instant où la concentration de l'alcool est maximale dans le sang, calculer cette concentration et tracer la courbe $y = f(t)$. **SOS**

c. En déduire la durée au bout de laquelle le conducteur pourra reprendre la route. **SOS**

SOS : **1 • b.** *Tester les ordres simples. Relier l'avancement au temps grâce à l'indication de l'ordre de la réaction.*

c. d. *Utiliser, comme intermédiaire de calcul, la quantité de matière afin de tenir compte de la différence de volume des deux compartiments.*

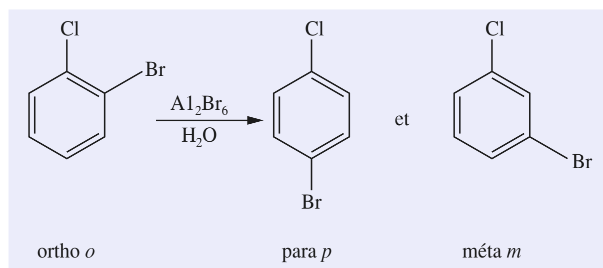
2 • b. *Noter la variation régulière de y(t).*

3 • b. *Utiliser la même unité de temps pour les deux phénomènes. Utiliser la condition mathématique d'existence d'un extremum.*

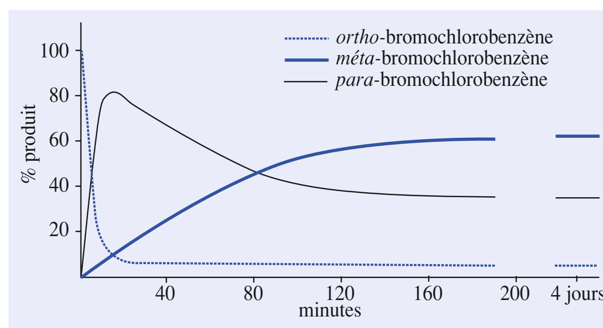
c. *Utiliser une résolution graphique ou utiliser le graphique pour simplifier l'équation.*

12 Contrôles cinétique et thermodynamique

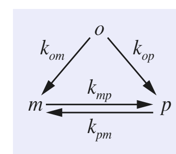
Le *o*-bromochlorobenzène s'isomérise en *p*-bromochlorobenzène et en *m*-bromochlorobenzène en présence de Al_2Br_6 et d'eau à 30 °C.



La figure ci-dessous donne les pourcentages en dérivés *ortho*, *méta* et *para* en fonction du temps.



Pour interpréter l'allure des courbes précédentes, on admet le schéma cinétique ci-contre. Les constantes de vitesse indiquées correspondent à l'ordre 1.



1 • Écrire les équations différentielles régissant les concentrations des isomères o, p et m en fonction du temps. On notera respectivement les concentrations des isomères o, p et m à l'instant $t = 0$ et à l'instant t de la manière suivante : $[o]_0$, $[p]_0$ et $[m]_0$, $[o]$, $[p]$ et $[m]$.

2 • Déterminer, tout d'abord, l'expression en fonction du temps de la concentration $[o]$ de l'isomère *ortho*.

3 • a. Montrer que l'équation différentielle portant sur $[m](t)$ peut être écrite uniquement en fonction de $[m](t)$ et $[o](t)$ et que celle qui porte sur $[p](t)$ peut être écrite uniquement en fonction de $[p](t)$ et $[o](t)$. **SOS**

b. En utilisant l'expression de $[o]$ en fonction du temps, intégrer les deux équations différentielles en $[m]$ et $[p]$ en fonction du temps. **SOS**

c. Montrer que $[m]$ peut se mettre sous la forme :

$$\frac{[m]}{[o]_0} = \frac{k_{pm}}{k_{pm}+k_{mp}} \cdot [1 - \exp(-(k_{pm}+k_{mp}) \cdot t)] + \frac{k_{om}-k_{pm}}{k_{om}+k_{op}-k_{pm}-k_{mp}} \cdot [\exp(-(k_{pm}+k_{mp}) \cdot t) - \exp(-(k_{om}+k_{op}) \cdot t)]$$

4 • a. Déterminer le rapport $\frac{[m]}{[p]}$ au début de la réaction. **SOS**

b. Déterminer le rapport $\frac{[m]}{[p]}$ au début et à la fin de la réaction. **SOS**

c. Quel produit peut-on appeler le *produit cinétique* ? Quel est le *produit* majoritaire du point de vue *thermodynamique* ?

5 • Donner le principe de la détermination graphique des rapports $\frac{k_{om}}{k_{op}}$ et $\frac{k_{mp}}{k_{pm}}$.

6 • Le schéma cinétique proposé est-il en accord total avec les courbes expérimentales ? Discuter. **SOS**

SOS : **3 • a.** *Utiliser la conservation de la matière*
b. *Utiliser la méthode de variation de la constante présentée dans le cours.*
4 • a. *Calculer la valeur des rapports* $\frac{[m]}{[o]_0}$ *et* $\frac{[p]}{[o]_0}$ *pour* $t \approx 0$ *grâce à la formule :* $\exp(-x) \approx 1 - x$ *pour* x *voisin de* 0.
6 • *Quelle devrait être, d'après ce schéma cinétique, la composition du système dans l'état final ?*

13 *Étude de deux réactions successives d'ordre 2

Soit le schéma cinétique :



$$(1)\quad 2A \xrightarrow{k_1} X \quad \text{puis} \quad (2)\quad X + B \xrightarrow{k_2} 2C$$

Toutes les réactions sont totales : (1) est du second ordre par rapport à A et (2) est du premier ordre par rapport à X et B. Les concentrations initiales en X et C sont nulles. $[A](0)$ et $[B](0)$ sont notées a et b.

1 • Effectuer un bilan de matière. Traduire les données de l'énoncé, puis effectuer un bilan cinétique.

2 • Il est possible, *sans résoudre le système d'équations différentielles*, de préciser certaines caractéristiques du système.

a. Quelles sont les limites de $[A]$, $[X]$, $[B]$ et $[C]$ quand t tend vers l'infini ? Montrer qu'il faut distinguer trois cas selon la valeur du rapport $\frac{a}{b}$.

b. Quelles sont les valeurs des différentes vitesses de formation à $t = 0$?

c. Justifier l'existence d'un extremum pour l'une des concentrations.

On étudie désormais le système caractérisé par la composition initiale et les constantes de vitesse suivantes.
$a = 4\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $b = 3\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
$k_1 = 1\ \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$; $k_2 = 40\ \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$.

3 • Utiliser ces données pour tracer qualitativement $[A]$, $[B]$, $[X]$ et $[C]$ en fonction du temps.
L'espèce $[X]$ est -elle un intermédiaire réactionnel ?

4 • Comparer les échelles de temps caractéristiques de ces deux réactions. Peut-on envisager d'appliquer une approximation classique à l'étude du système ? Justifier la réponse.

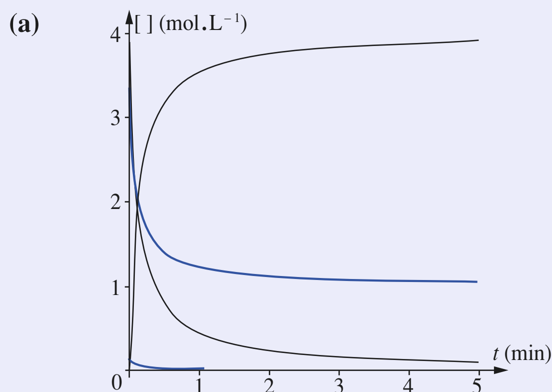
5 • a. À quelle condition portant sur les vitesses des constituants A et C peut-on appliquer l'approximation des états quasi stationnaires à l'espèce X ?

b. Montrer qu'un tel état, s'il existe, ne peut s'établir qu'après une certaine durée.

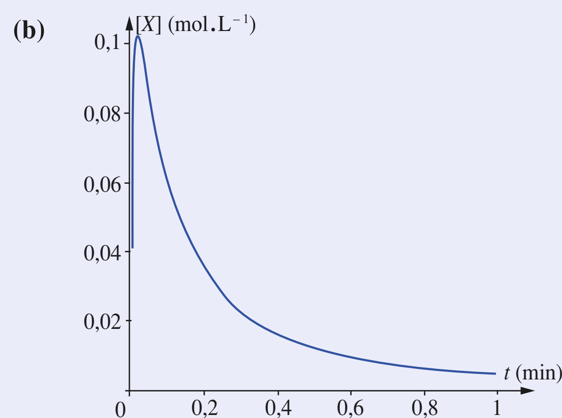
c. On cherche à déterminer les conditions permettant à un tel état de s'établir durablement dans le système étudié. Peut-on utiliser une condition portant uniquement sur les constantes de vitesse ?

d. L'utilisation du logiciel Maple a permis de tracer une certain nombre de graphiques décrivant l'évolution temporelle du système. À partir de ces graphiques, page suivante, vérifier si l'utilisation des approximations est justifiée. **SOS**

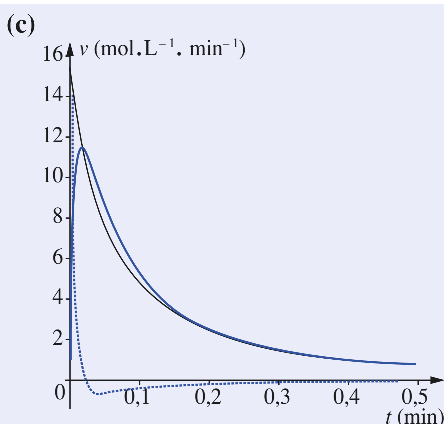
SOS : *Utiliser la composition initiale et la stœchiométrie des réactions pour identifier les courbes du document* ***(a)***.



Évolutions des concentrations $[A](t)$, $[X](t)$, $[B](t)$ *et* $[C](t)$ *en fonction du temps.*



Évolution de la concentration $[X](t)$ *en début de réaction.*



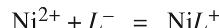
Évolutions des vitesses des étapes (1) *(en noir),* (2) *(en bleu) et de la vitesse de formation de l'intermédiaire X (en pointillé bleu).*

Exercices en relation avec les travaux pratiques

14 **Méthode de relaxation

Dans le but d'étudier la cinétique de réactions équilibrées, on impose une perturbation à un système physico-chimique et on étudie l'évolution de ce système vers l'équilibre. Cette méthode permet de mesurer les constantes de vitesse de réactions extrêmement rapides.

On considère l'équilibre de formation, en solution aqueuse, d'un complexe coloré entre l'ion Ni^{2+} et l'anion L^- selon l'équation :



$$Ni^{2+} + L^- = NiL^+$$

La formation de NiL^+ est d'ordre 1 par rapport à chacun des deux réactifs (constante de vitesse k_1) ; la réaction inverse est d'ordre 1 en NiL^+ (constante de vitesse k_{-1}).

1 • On se place à l'équilibre chimique (température T), les concentrations sont alors C^i_{Ni} , C^i_L, C^i_{NiL}. Quelle est la relation entre ces concentrations et les constantes de vitesse dans ces conditions, k^i_1 et k^i_{-1} ?

2 • On impose brusquement à la solution une petite variation de température, ce qui entraîne une petite variation δK de la constante d'équilibre. Les constantes de vitesse sont alors k_1 et k_{-1}. Le système précédent, se trouvant alors hors d'équilibre, va évoluer vers les nouvelles concentrations d'équilibre C^f_{Ni} , C^f_L, C^f_{NiL}.

a. On pose : $\delta^0 C = C^i_{NiL} - C^f_{NiL}$

$$\delta C(t) = \delta C_{NiL}(t) = C_{NiL}(t) - C^f_{NiL}$$

$\delta C_{Ni}(t)$ et $\delta C_L(t)$ sont définis de façon analogue. Quelle relation existe-t-il entre ces trois quantités ? **SOS**

b. Exprimer la vitesse de formation de NiL^+ en fonction des concentrations d'équilibre et de $\delta C(t)$.

c. La perturbation étant faible, on néglige, dans la relation précédente, les termes du deuxième ordre. Montrer que $\delta C(t)$ peut s'écrire : $\delta C(t) = \delta^0 C \,.\, \exp(-t/t_R)$

où t_R est le temps de relaxation du système. **SOS**

Exprimer t_R en fonction de k_1 et k_{-1} et des concentrations d'équilibre C^f.

d. Proposer une méthode expérimentale permettant de suivre une telle réaction.

3 • Les solutions étudiées sont préparées par dissolution de 0,10 mmol de NaL (sel de sodium du murexide) et n mmole de $NiCl_2$ par litre d'eau. En perturbant l'équilibre par un saut de température, on mesure, pour différentes valeurs de n, les temps de relaxation suivants :

n	5	4	3	2	1
t_R (s)	0,20	0,24	0,30	0,45	0,75

a. Quel est l'intérêt d'avoir mis l'un des réactifs en excès ?

b. Déduire de ces résultats les valeurs des constantes de vitesse k_1 et k_{-1}.

4 • Pour que ce type de mesure ait un sens, quelles conditions doit remplir la perturbation (de températures, pression ou concentration) imposée au système ?
Discuter les méthodes expérimentales permettant de réaliser le mieux possible ces conditions.

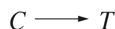
(D'après Concours E.N.S.)

SOS : **2 • b.** *Faire un tableau d'avancement.*
c. *Utiliser la relation entre les concentrations à l'équilibre. « négliger les termes du deuxième ordre » signifie « négliger les termes en $(\delta C)^2$ devant les termes en (δC) ».*

15 Isomérisation photochimique de l'azobenzène

L'azobenzène $C_6H_5–N=N–C_6H_5$ existe sous forme de deux stéréoisomères appelés *cis* et *trans*, et notés C et T.

1 • En solution dans le cyclohexane, on observe une *isomérisation thermique*.


$$C \longrightarrow T$$

Cette réaction est lente, non renversable, d'ordre 1 et de constante de vitesse volumique k à la température ordinaire.
$$k = 7{,}00 . 10^{-6}\ s^{-1}$$

a. Établir la relation $x = f(t)$ donnant la concentration x de l'azobenzène *cis* C en fonction du temps t.

b. Calculer le temps au bout duquel 1 % de C a disparu.

2 • On s'intéresse maintenant à l'isomérisation photochimique de l'azobenzène *trans* T en solution dans le cyclohexane, en négligeant l'isomérisation thermique en sens inverse vue à la question précédente. Sous irradiation lumineuse constante, monochromatique, de longueur d'onde λ = 313 nm , on observe une isomérisation photochimique réversible selon le mécanisme :


$T \xrightarrow{k_1} C$ constante de vitesse volumique k_1


$C \xrightarrow{k_2} T$ constante de vitesse volumique k_2

Les constantes de vitesse (exprimées en s^{-1}) tiennent compte du flux lumineux incident. On suit la disparition de l'azobenzène de T par mesure de l'absorbance A, à la longueur d'onde λ = 334 nm pour laquelle l'absorption de C est quasi négligeable. L'irradiation et l'analyse sont effectuées dans la même cellule en quartz, de trajet optique d = 1 cm.

t (s)	0	15	30	60	90	120	150
A	0,765	0,695	0,625	0,517	0,432	0,367	0,317

a. Rappeler la définition de l'absorbance A et la loi de Beer-Lambert.

b. Calculer la concentration initiale y_0 de T sachant que A_0, absorbance initiale est égale à 0,765.

c. Donner l'expression de la concentration x de C en fonction du temps t, de k_1, k_2 et y_0.

d. Au bout d'un temps assez long (théoriquement infini), il s'établit un régime photostationnaire contenant 82 % de C et 18 % de T. En déduire le rapport des constantes de vitesse k_2/k_1. **SOS**

e. Donner l'expression de k_1 en fonction de t, k_2/k_1 et A/A_0. En déduire les valeurs numériques de k_1 et k_2 en s^{-1}. **SOS**

3 • Les constantes k_1 et k_2 dépendant du flux lumineux, on préfère caractériser l'isomérisation dans le sens $T \rightarrow C$ par le rendement quantique initial d'isomérisation noté $\varphi_{T\rightarrow C}$, défini par le rapport :

$$\varphi_{T\rightarrow C} = \frac{\text{nombre de molécules de } T \text{ disparues par seconde}}{\text{nombre de photons absorbés par } T \text{ par seconde}}$$

a. Calculer la vitesse initiale de disparition de T (exprimée en molécule par seconde) sachant que le volume de la cellule d'irradiation est de 2,8 cm^3.

b. La cellule recevant un flux photonique incident Φ_0 égal à $5{,}40 . 10^{15}$ photons . s^{-1}, en déduire la valeur du rendement quantique initial d'isomérisation $\varphi_{T\rightarrow C}$.

Données :
Coefficient d'absorption ε à la longueur d'onde λ de l'azobenzène *trans* en solution dans le cyclohexane :

λ (nm)	313	334
ε (L . mol^{-1}.cm^{-1})	21 540	16 630

SOS : **2 • d.** *« stationnaire » signifie indépendant du temps.*
e. *Exprimer $y(t)$ en fonction de k_1, k_2 et y_0, puis relier $y(t)$ et $A(t)$. Linéariser la relation obtenue et exploiter le tableau de valeur.*

16 Retour du bleu

1 • Quand on ajoute de l'eau iodée dans une solution de thiosulfate de potassium, on observe la disparition quasi instantanée de la coloration brune de l'eau iodée. Interpréter cette observation et écrire l'équation de la réaction entre les ions thiosulfate et l'eau iodée.

2 • Quand on mélange une solution d'iodure de potassium et une solution acidifiée d'eau oxygénée, on observe la coloration progressive du mélange. Interpréter cette observation et écrire l'équation de la réaction entre les ions iodure et l'eau oxygénée.

3 • Dans un bécher, on introduit successivement 500 mL d'une solution acide qui maintient $[H^+]$ constant, puis 10,0 mL de solution d'iodure de potassium à $1{,}0 \text{ mol.L}^{-1}$, 2,0 mL de thiosulfate de sodium à $1{,}0 \text{ mol.L}^{-1}$ et un peu d'amidon. En présence d'amidon, les solutions de diiode prennent une coloration bleu-violet qui permet de déceler de très faibles concentrations en I_2.

À l'instant origine, on ajoute 1,0 mL d'eau oxygénée à $9{,}88 \text{ mol.L}^{-1}$; à l'instant de date $t_1 = 86$ s apparaît la coloration bleue du diiode en présence d'amidon.

a. Calculer la composition initiale du système. Quelle est l'étape cinétiquement déterminante de l'évolution du système ?

b. Peut-on appliquer l'A.E.Q.S. à la concentration en I_2 ? Préciser la période de validité de cette approximation.

c. Expliquer l'apparition tardive de la couleur bleue. Comment la coloration de la solution évolue-t-elle ? **SOS**

d. Représenter qualitativement les concentrations des différentes espèces en fonction du temps.

4 • On répète l'expérience, mais au moment à l'instant de date $t_1 = 86$ s où apparaît la coloration bleue, on ajoute à nouveau 2,0 mL de thiosulfate ; la coloration bleue disparaît, puis réapparaît à l'instant de date $t_2 = 183$ s. On ajoute à nouveau 2,0 mL de solution de thiosulfate, ce qui permet de dresser le tableau de mesures suivant :

***t* (s)**	86	183	293	419	570	755	996	1 341	1 955

Quelle particularité présente la concentration en ions iodure au cours du temps ? Montrer que ces données permettent de déterminer l'ordre partiel de la réaction par rapport à l'eau oxygénée. **SOS**

5 • Vérifier, par une méthode graphique que l'on justifiera, que cet ordre partiel est 1.

Données :
Couples rédox : H_2O_2 / H_2O ; $I_2 / 2\,I^-$; $S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$.

SOS : **3 • a. b.** *Utiliser les observations expérimentales des premières questions.*

4 • *Considérer que l'ajout de thiosulfate a lieu de manière quasi instantanée.*

5 Mécanismes réactionnels en cinétique homogène

OBJECTIFS

- Savoir distinguer les aspects macroscopiques et moléculaires de la transformation d'un système.
- Savoir caractériser un processus élémentaire, définir l'état de transition correspondant et exprimer la loi cinétique qui en découle.
- Connaître l'existence d'intermédiaires réactionnels.
- Connaître les conditions de validité de l'approximation de l'état quasi stationnaire pour ces intermédiaires. Savoir utiliser cette approximation pour établir la loi de vitesse d'une réaction.
- Savoir reconnaître l'étape cinétiquement déterminante d'un mécanisme.
- Connaître les étapes caractéristiques d'une réaction en chaîne ; savoir distinguer une réaction en chaîne et une réaction par stades.

PRÉREQUIS

- Vitesse et ordre d'une réaction chimique.
- Représentation de Lewis de la structure des atomes et des molécules.
- Énergie potentielle (*cf. Term. S*).
- Notion d'étape cinétiquement déterminante d'un mécanisme.
- Approximation de l'état quasi stationnaire.

INTRODUCTION

Dans les chapitres précédents, nous avons appris à caractériser l'évolution temporelle des systèmes chimiques, puis nous avons déterminé les différents facteurs qui agissent sur elle.
Nous allons à présent plonger dans l'infiniment petit où, au milieu du grouillement des atomes, des molécules ou des ions, nous tenterons de comprendre comment, à partir de myriades d'événements moléculaires, émerge petit à petit la transformation chimique macroscopique.
Nous nous intéresserons particulièrement aux réactions se déroulant en phase homogène gazeuse car, outre leur intérêt industriel (combustion), elles jouent un rôle fondamental en Écologie et en Cosmologie.

■ *La composition de l'atmosphère terrestre dépend de la stabilité de ses constituants principaux (O_2 et N_2), mais aussi de la cinétique d'évolution de nombreuses espèces secondaires comme O_3 et NO… L'analyse des problèmes écologiques (trou de la couche d'ozone, smog photochimique dans les métropoles envahies par l'automobile, …) nécessitent encore de nombreuses études cinétiques.*

■ *La cinétique de formation des nombreuses espèces mises en évidence dans les nuages interstellaires intéresse les astrophysiciens qui pensent ainsi progresser dans leur connaissance de la formation des étoiles, et les biochimistes qui espèrent ainsi mieux comprendre comment se sont formées les molécules du vivant.*

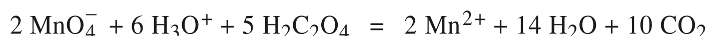
1 Transformation macroscopique et actes élémentaires

1.1 • Équation et mécanisme d'une réaction

L'équation d'une transformation chimique en donne une description macroscopique : elle indique les produits obtenus à partir des réactifs, dans des conditions expérimentales données. En outre, elle traduit le principe de la conservation des éléments chimiques et rend possible l'établissement de bilans de quantités de matière, puis de bilans massiques ou volumiques. En revanche, elle ne nous renseigne pas sur la durée nécessaire pour obtenir ces produits.

L'idée qu'une rencontre est nécessaire entre les molécules ou les ions des espèces réagissantes nous a permis d'interpréter certains facteurs cinétiques. Utilisons-la à nouveau.

Considérons, par exemple, l'action des ions permanganate sur l'acide éthanedioïque (ou acide oxalique) dont l'équation est :



$$2\ MnO_4^- + 6\ H_3O^+ + 5\ H_2C_2O_4 = 2\ Mn^{2+} + 14\ H_2O + 10\ CO_2$$

Si l'équation représentait le déroulement de la réaction à l'échelle moléculaire, celui-ci mettrait en jeu la **rencontre simultanée** de treize ions et molécules ! Cet événement, s'il n'est pas impossible, est néanmoins infiniment peu probable.

Si la réaction était tributaire d'événements aussi peu probables, son déroulement serait d'une durée quasiment infinie. Il est donc clair que notre hypothèse est invraisembable : l'équation considérée ne peut pas représenter le déroulement de la réaction à l'échelle moléculaire. Ce fait est quasi général.

En général, l'équation d'une réaction chimique ne représente pas le déroulement de cette réaction à l'échelle moléculaire.

Les transformations qui se déroulent réellement à l'échelle moléculaire sont appelées **actes (ou processus) élémentaires**.

On appelle *acte (ou processus, ou réaction) élémentaire*, une réaction se déroulant au niveau moléculaire en une seule étape, c'est-à-dire sans formation d'espèces chimiques intermédiaires.

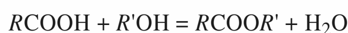
La transformation chimique macroscopique résulte, en général, de plusieurs types d'actes élémentaires : des réactions, successives ou parallèles, renversables(*) ou non renversables, participent à cette transformation.

Établir le mécanisme réactionnel correspondant à une réaction consiste à déterminer les principaux processus élémentaires responsables de la transformation macroscopique.

Après avoir précisé les caractéristiques d'un processus élémentaire, nous montrerons comment on établit un mécanisme réactionnel, puis comment on obtient la loi cinétique macroscopique correspondante.

(*) Une réaction est dite *renversable* si la réaction opposée peut être réalisée dans les mêmes conditions expérimentales. La coexistence de deux réactions opposées conduit à un état d'*équilibre chimique*.

Exemple : La réaction d'estérification est une réaction renversable car sa réaction opposée, l'hydrolyse des esters, se déroule simultanément :



$$RCOOH + R'OH = RCOOR' + H_2O$$

1.2 • Molécularité d'un processus élémentaire

Définition

On appelle *molécularité* d'un processus élémentaire, le nombre d'entités participant, en tant que réactifs, à ce processus.

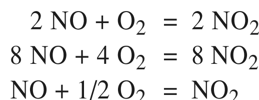
Le déroulement de la réaction ne peut être assuré que grâce à des événements dont la probabilité est suffisante. Or, la probabilité d'une rencontre simultanée est d'autant plus grande que le nombre de participants est faible. Les rencontres les plus probables sont donc les rencontres entre deux entités, rencontres que nous appellerons **chocs bimoléculaires**. Les chocs **trimoléculaires**, bien que plus rares, jouent un rôle dans le déroulement de certaines réactions. À partir de quatre entités, la probabilité de rencontre simultanée est si faible qu'il est inutile de prendre en compte ces événements pour interpréter la réaction.

Il peut arriver qu'un processus élémentaire ne mette en jeu qu'une seule entité : un tel acte est dit **monomoléculaire**.

La molécularité d'un processus élémentaire est toujours faible : le plus souvent 2, parfois 1, plus rarement 3.

1.3 • Nombres stœchiométriques d'un processus élémentaire

Les nombres stœchiométriques d'une équation ne sont déterminés qu'à un facteur multiplicatif près. Ainsi, les équations suivantes :



$$2\ NO + O_2 = 2\ NO_2$$
$$8\ NO + 4\ O_2 = 8\ NO_2$$
$$NO + 1/2\ O_2 = NO_2$$

représentent la même transformation macroscopique.

Pour un processus élémentaire, en revanche, les nombres stœchiométriques sont intangibles ; les équations :



$$2\ NO + O_2 = 2\ NO_2 \quad \text{et} \quad 4\ NO + 2\ O_2 = 4\ NO_2$$

correspondent à des processus élémentaires différents, puisque leurs molécularités sont différentes (le second processus de molécularité égale à 6 étant d'ailleurs infiniment peu probable).

Quant à l'équation : $NO + 1/2\ O_2 = NO_2$, elle ne saurait représenter un processus élémentaire, car l'écriture $1/2\ O_2$ n'a aucun sens au niveau moléculaire.(*)

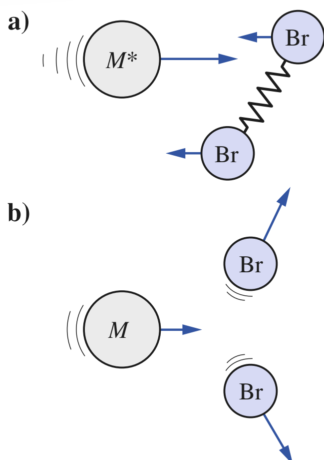
(*) **Au niveau moléculaire :** la notation $1/2\ O_2$ n'a pas de sens car la molécule monoatomique O n'est pas la moitié de la molécule diatomique O_2.

Au niveau macroscopique : la notation $1/2\ O_2$ est pertinente et désigne une demi-mole de molécules de dioxygène O_2.

Par convention, les nombres stœchiométriques de l'équation correspondant à un acte élémentaire traduisent sa molécularité et sont donc toujours des nombres entiers.

1.4 • Modifications structurales au cours d'un acte élémentaire

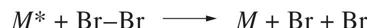
Tous les chocs bi- ou trimoléculaires ne sont pas *efficaces*. En effet, pour contribuer au déroulement de la réaction, il faut que ces chocs s'accompagnent de modifications structurales. Cela n'est possible que si certaines conditions géométriques et énergétiques sont remplies (*cf.* § 2).



Doc. 1 Cassure d'une liaison chimique.
Au cours d'un choc inélastique, une molécule M^* « riche en énergie » cède une part de son énergie cinétique à la molécule de dibrome (**a**), ce qui provoque la rupture de la liaison Br–Br (**b**).

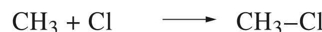
Les transformations qui accompagnent le choc de deux ou trois entités ne peuvent pas être très complexes, les plus fréquentes sont :

- la cassure d'une liaison (*doc.* 1) :



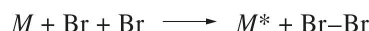
$$M^* + \text{Br–Br} \longrightarrow M + \text{Br} + \text{Br}$$

- la formation d'une liaison :



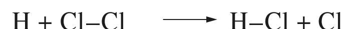
$$CH_3 + Cl \longrightarrow CH_3\text{–}Cl$$

ou



$$M + \text{Br} + \text{Br} \longrightarrow M^* + \text{Br–Br}$$

- la cassure d'une liaison et la formation simultanée d'une autre liaison (*doc.* 2) :

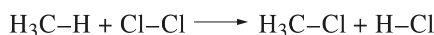


$$H + \text{Cl–Cl} \longrightarrow \text{H–Cl} + \text{Cl}$$

Remarque

Le symbole M désigne une entité dont la nature chimique n'est pas toujours précisée : ce peut être une molécule du mélange réactionnel ou une molécule de la paroi du récipient dans lequel se déroule la réaction. L'astérisque signale que l'entité qui le porte, possède un excès d'énergie. Le rôle de cette particule sera précisé au paragraphe 3.1.

Un processus tel que :



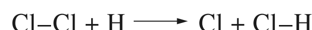
$$H_3C\text{–}H + \text{Cl–Cl} \longrightarrow H_3C\text{–}Cl + \text{H–Cl}$$

nécessitant la cassure de deux liaisons (les liaisons C–H et Cl–Cl) et la formation simultanée de deux nouvelles liaisons (les liaisons C–Cl et H–Cl) est trop complexe pour intervenir pendant la très faible durée correspondant au choc des molécules de méthane et de dichlore.

1.5 • Ordre d'un processus élémentaire

La vitesse d'un processus élémentaire est proportionnelle à la fréquence des chocs correspondants. Or, on montre, en théorie cinétique, que la fréquence des chocs entre deux entités est proportionnelle à la concentration de ces entités.

Ainsi la vitesse du processus élémentaire :



$$\text{Cl–Cl} + H \longrightarrow Cl + \text{Cl–H}$$

est proportionnelle à la fréquence des chocs entre les entités Cl_2 et H, qui est elle-même proportionnelle au produit des concentrations :

$$v = k\,.\,[Cl_2]^1\,.\,[H]^1$$

Cette propriété est générale et peut s'énoncer ainsi :

Pour un processus élémentaire, l'ordre partiel par rapport à chaque réactif est égal à son nombre stœchiométrique ; l'ordre global de ce processus est égal à sa molécularité.

Ainsi le processus bimoléculaire : $CH_3 + CH_3 \longrightarrow CH_3\text{–}CH_3$, suit une loi cinétique d'ordre 2 :

$$v = k\,.\,[CH_3]^1\,.\,[CH_3]^1 = k\,.\,[CH_3]^2$$

***Pour s'entraîner :* ex. 1, 2 et 3**

Doc. 2 Cassure d'une liaison et formation simultanée d'une autre liaison.
La liaison Cl–Cl ne se rompt qu'au moment où l'atome d'hydrogène se lie à l'un des atomes de chlore pour former la liaison H–Cl.

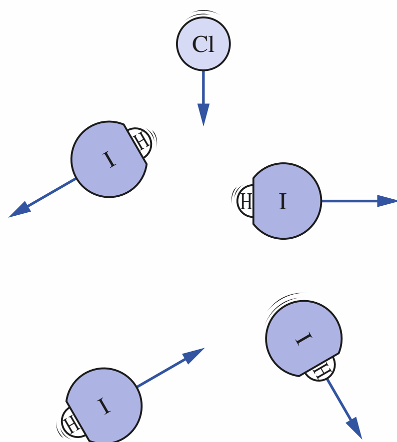
2 Description d'un acte élémentaire bimoléculaire

Considérons, par exemple, l'acte élémentaire : $I{-}H + Cl^{\bullet} \longrightarrow I^{\bullet} + H{-}Cl$ qui se déroule en phase gazeuse. Examinons successivement la fréquence des chocs, puis leur efficacité sous l'angle énergétique et géométrique.

2.1 • Fréquence de collisions

La théorie cinétique des gaz permet de démontrer que le nombre Z de collisions entre les deux types d'entités, se produisant par unité de temps et de volume, est proportionnel au produit des concentrations des deux espèces, $[Cl^{\bullet}].[HI]$ (*doc*. 3). On retrouve ainsi l'une des propriétés fondamentales des processus élémentaires : **l'ordre est égal à la molécularité**.

Cette théorie démontre également que le nombre de collisions augmente quand la température augmente.



Doc. 3 Chocs bimoléculaires entre un radical $Cl^{\bullet}$ et une molécule HI. À 300 K et pour des concentrations :

$$[Cl^{\bullet}] = 10^{-11}\ mol.L^{-1}$$

et

$$[HI] = 10^{-1}\ mol.L^{-1},$$

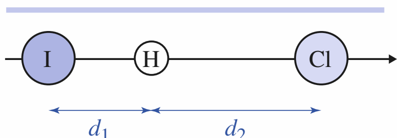
le nombre Z de collisions entre ces deux types d'entités, se produisant par unité de temps et de volume, est de $5{,}6.10^{23}\ s^{-1}.L^{-1}$!

2.2 • Aspect énergétique

2.2.1. Énergie potentielle

Les atomes interagissent à distance et l'on peut définir l'énergie *potentielle* d'interaction du système formé par les trois atomes de chlore, d'iode et d'hydrogène : cette énergie ne dépend que de la *position relative* des trois atomes et le problème sera donc étudié dans leur référentiel barycentrique.

Dans ce référentiel, pour préciser la position des trois atomes, il faut utiliser six coordonnées. Afin de simplifier la description de ce système, nous prendrons l'exemple d'une collision *frontale* au cours de laquelle les trois atomes restent alignés. L'état du système ne dépend plus alors que de deux paramètres d_1 et d_2 (*doc*. 4).



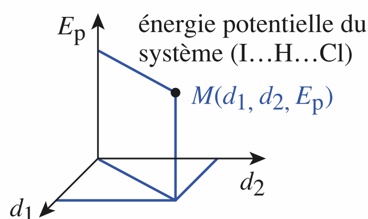
Doc. 4 Description du système (I…H…Cl).
Lors d'un choc frontal, les distances $d_1 = d(I…H)$ et $d_2 = d(H…Cl)$ suffisent pour décrire le système.

Au début de la réaction, la molécule d'iodure d'hydrogène existe et d_1 est voisin de $d_{1éq} = 161$ pm, distance internucléaire d'équilibre de la molécule HI, tandis que d_2 peut être arbitrairement grand. À la fin du processus élémentaire, la molécule de chlorure d'hydrogène est formée et d_2 est voisin de $d_{2éq} = 128$ pm, distance internucléaire d'équilibre de la molécule HCl, tandis que d_1 peut devenir arbitrairement plus grand. Au moment du choc, d_1 et d_2 sont du même ordre de grandeur.

2.2.2. Surface d'énergie potentielle

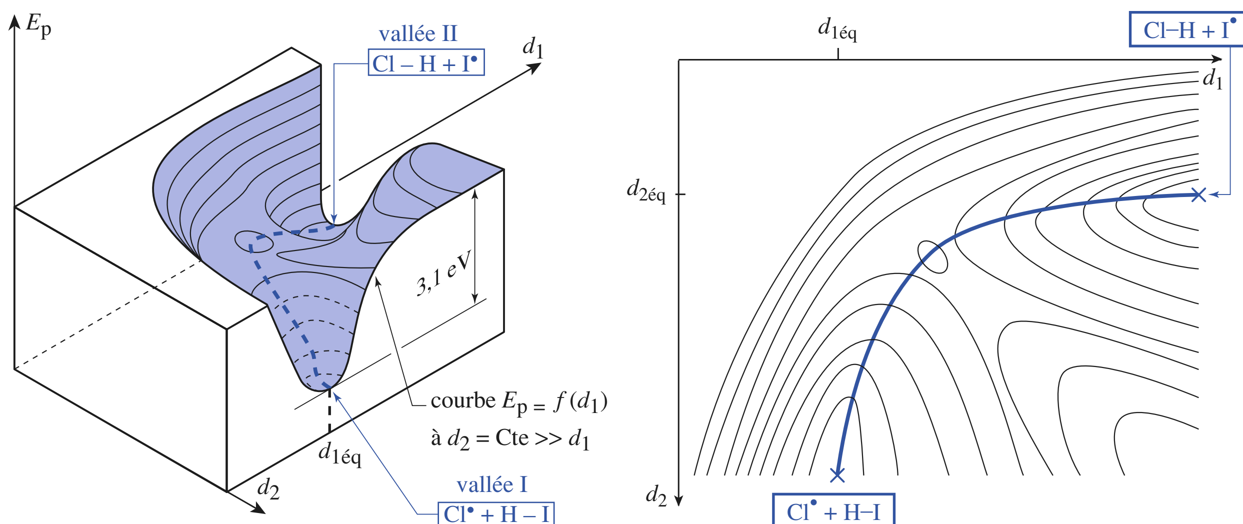
L'étude de l'énergie potentielle d'interaction de trois atomes est un problème mécanique quantique très complexe que l'on ne sait pas résoudre exactement. La résolution approchée a été effectuée dans quelques cas et nous allons en présenter les résultats.

À chaque couple de valeurs de d_1 et d_2 correspond une valeur de l'énergie potentielle E_p du système : les variations de E_p en fonction de d_1 et d_2 peuvent donc être représentées par une surface (*doc*. 5), appelée *surface de réaction*.



Doc. 5 Principe de représentation de la *surface de réaction* $E_p(d_1, d_2)$.
L'ensemble des points de coordonnées $(d_1, d_2, E_p(d_1, d_2))$ constitue une surface, appelée *surface de réaction*.

Quelle que soit la nature des trois entités mises en jeu, l'aspect de cette surface est le même (*doc*. 6 et 7, page suivante) : elle présente deux vallées I et II qui montent en pente douce et se rejoignent par un col. Ces vallées sont bordées de falaises abruptes.



Doc. 6 Aspect de la surface $E_p = f(d_1, d_2)$.
Pour $d_2 = \text{Cte} >> d_1$, la courbe $E_p = f(d_1)$ est pratiquement identique à celle d'une molécule de HI isolée.
La représentation et la manipulation de surfaces ne sont pas très commodes mais, comme le font les cartes d'état-major pour le relief, il est possible de donner une représentation plane de cette surface en utilisant les courbes de niveau : on obtient ainsi une carte de réaction.

Doc. 7 Courbes de niveau de la surface $E_p = f(d_1, d_2)$.
Comme sur une carte d'état-major, les zones où les lignes de niveau sont très proches les unes des autres sont celles où le relief est très escarpé. Celles où les courbes de niveau sont très espacées les unes des autres sont des plateaux ou des fonds de vallée.

2.2.3. État de transition

La *carte de réaction* montre que, quel que soit le chemin suivi pour passer de la vallée I à la vallée II, l'énergie potentielle du système doit commencer par augmenter : on dit que **le système doit franchir une barrière d'énergie potentielle au cours du processus élémentaire**.

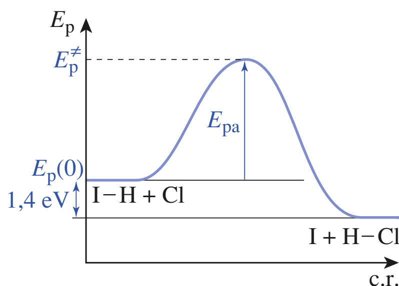
■ **Le chemin le plus emprunté est celui qui suit le fond de la vallée et passe par le col car c'est celui qui correspond à la barrière d'énergie potentielle la plus basse : c'est le *chemin réactionnel* du processus élémentaire considéré.**

■ **L'abscisse curviligne le long du chemin réactionnel est appelée *coordonnée de réaction*, et souvent notée c.r.**

■ **L'état correspondant à l'énergie potentielle maximale est appelé *état de transition* du chemin réactionnel.**

■ **La différence d'énergie potentielle entre l'état initial et l'état de transition représente *l'énergie potentielle d'activation* E_{pa} (*doc.* 8) :**

$$E_{pa} = E_p^{\neq} - E_p(0)$$



Doc. 8 Variation de l'énergie potentielle du système I…H…Cl en fonction de la coordonnée de réaction.
L'état de transition correspond à un maximum d'énergie potentielle.

Quelle est l'origine de cette barrière énergétique ?

Dans l'état de transition, la liaison I–H est pratiquement rompue (phénomène endoénergétique), mais la liaison H–Cl n'est pas encore formée : c'est ce qui explique que l'énergie potentielle du système soit maximale.

2.2.4. Critère d'efficacité énergétique

■ Le système, au cours du choc, peut être considéré comme isolé. La conservation de l'énergie totale E_{totale} (cinétique et potentielle) d'un système isolé permet d'établir, en notant par l'exposant $\neq$ les grandeurs correspondant à l'état de transition du chemin utilisé, que :

$$E_c^{\neq} = E_c(0) + E_p(0) - E_p^{\neq} = E_c(0) - E_{pa}$$

À tout instant :
$$E_p(t) + E_c(t) = E_p(0) + E_c(0)$$
Dans l'état de transition :
$$E_p^{\neq} + E_c^{\neq} = E_p(0) + E_c(0)$$
soit :
$$E_c^{\neq} = E_c(0) + E_p(0) - E_p^{\neq} = E_c(0) - E_{pa}$$

L'énergie cinétique étant, par définition, une grandeur supérieure ou égale à zéro, les molécules qui atteignent l'état de transition sont donc celles pour lesquelles : $E_c(0) \geqslant E_{pa}$

Or E_{pa} est minimale en passant par le col d'où les deux cas possibles :

• Si l'énergie cinétique initiale du système est inférieure à l'énergie d'activation du chemin passant par le col, le système ne peut pas franchir le col, quel que soit le chemin qu'il emprunte. Il reste donc dans la vallée I : les produits ne peuvent pas se former ; le choc est *inefficace*.
• Si l'énergie cinétique initiale du système est supérieure à l'énergie d'activation du chemin passant par le col, le système peut franchir le col et atteindre la vallée II : les produits se forment ; le choc peut être *efficace*.

■ Dans un gaz, toutes les molécules n'ont pas la même vitesse et ne présentent, par conséquent, pas la même énergie cinétique : le nombre de molécules ayant une énergie cinétique E_c à la température T varie comme $\exp(-E_c / k_B.T)$(*) : il est d'autant plus grand que E_c est faible et que la température T est élevée.

(*) $k_B = \dfrac{R}{\mathcal{N}_A}$

k_B est appelée constante de Boltzmann ; elle est égale au quotient de la constante R des gaz parfaits par la constante d'Avogadro $\mathcal{N}_A$.

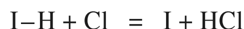
Seules les molécules ayant une énergie cinétique initiale supérieure ou égale à E_{pa} peuvent franchir la barrière énergétique de hauteur E_{pa}. La relation précédente montre donc que le nombre de molécules capables de franchir une barrière d'énergie potentielle est d'autant plus grand que cette barrière est basse : c'est pourquoi le chemin le plus emprunté est celui qui suit le fond de la vallée et passe par le col.

D'autre part, cette relation montre que le nombre de molécules ayant une énergie cinétique supérieure ou égale à une valeur donnée E_{totale} est d'autant plus grand que la température est plus élevée : le nombre de molécules susceptibles de franchir la barrière d'énergie potentielle augmente donc quand la température croît.

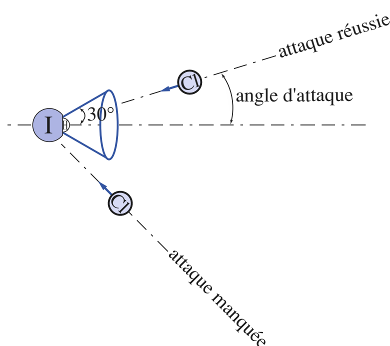
La proportion de chocs *efficaces* augmente quand la température augmente.

2.2.5. Critère d'efficacité géométrique

Tous les chocs remplissant le critère énergétique précédent ne sont pas pour autant efficaces. Ainsi, un choc entre une molécule de HI et un atome de chlore ne peut être efficace pour la réaction :



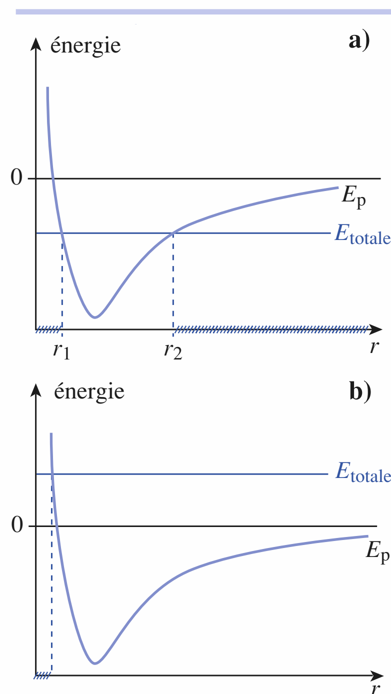
que si l'atome de chlore frappe la molécule du côté de l'atome d'hydrogène et non du côté de l'atome d'iode (*doc.* 9).



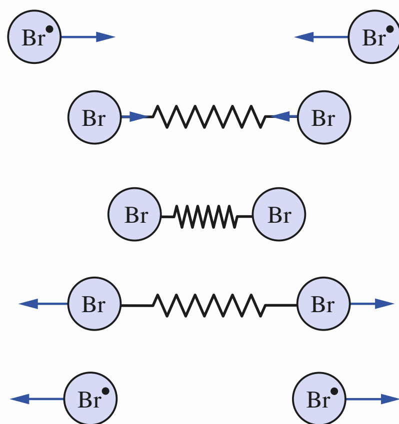
Doc. 9 L'efficacité d'un choc dépend aussi de l'orientation relative des deux entités.
L'utilisation de jets moléculaires, dont on peut contrôler l'orientation, a permis de montrer qu'un choc IH + Cl n'est efficace que si l'angle d'attaque est inférieur à 30°.

L'efficacité d'un choc dépend aussi de l'orientation relative des molécules de réactifs ; cette orientation est d'autant plus importante que les molécules de réactifs ont des structures plus complexes.

Pour s'entraîner : **ex. 4**



Doc. 10 États du système formé par les deux atomes de brome.
$E_{totale} = E_p + E_c$; E_c étant supérieure ou égale à 0, E_p est inférieure ou égale à E_{totale} ; les valeurs de r compatibles avec cette condition se lisent sur les diagrammes.

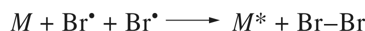


Doc. 13 Inefficacité d'un choc bimoléculaire $Br^\bullet + Br^\bullet$.
En l'absence de partenaire de choc, la molécule de dibrome n'existe que le temps d'une vibration (0,1 ps) : le choc bimoléculaire est inefficace.

3 Actes élémentaires monomoléculaire et trimoléculaire

3.1 • Acte élémentaire trimoléculaire

Pour interpréter la formation d'une molécule de dibrome à partir des radicaux $Br^\bullet$, nous avons proposé (*cf.* § 1.3) le processus élémentaire trimoléculaire :



$$M + Br^\bullet + Br^\bullet \longrightarrow M^* + Br\text{–}Br$$

Pourquoi faire appel à un choc trimoléculaire dont la fréquence est beaucoup plus faible que celle d'un choc bimoléculaire tel que $Br^\bullet + Br^\bullet$?

Nous allons montrer que cela découle d'un principe fondamental de la Physique : **la conservation de l'énergie d'un système isolé.**

Considérons le système formé par deux atomes de brome. Son état est défini par une seule distance, r ; l'énergie potentielle d'interaction ne dépend que de r. Le *document* 10 représente les variations de E_p en fonction de r, avec la convention :

$$\lim_{r \to \infty} E_p(r) = 0$$

Remarquons tout d'abord qu'**aucune barrière d'énergie potentielle n'interdit l'approche des deux atomes**. Selon la valeur de l'énergie totale E_{totale}, le système peut exister dans deux types d'états :

• si l'énergie totale E_{totale} est négative, les atomes de brome restent au voisinage l'un de l'autre et forment un système dans un *état lié* : une molécule de dibrome (*doc.* 10 a) ;

• si l'énergie totale E_{totale} est positive, le système des deux atomes de brome est dans un état de diffusion : une molécule de dibrome ne peut pas exister (*doc.* 10 b).

■ Considérons un choc bimoléculaire : les deux atomes de brome sont initialement très éloignés l'un de l'autre, leur énergie potentielle d'interaction est nulle, mais leur énergie cinétique est positive et l'énergie totale E est donc positive. Au cours du choc, r diminue jusqu'à r_{min}, puis croît à nouveau et peut redevenir infini ; le choc est *inefficace*, puisque les particules réagissantes n'ont subi aucune modification (*doc.* 11).

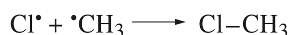
Pour que le choc devienne efficace, c'est-à-dire pour que la molécule puisse se former, il faut que l'énergie totale E du système des deux atomes devienne négative : il faut donc que le système perde de l'énergie. Mais ceci est impossible si les deux atomes constituent un système isolé.

■ Si une tierce molécule, M, est présente, le système des deux atomes peut lui céder de l'énergie et passer ainsi dans un état lié.

***M* est un *partenaire de choc* dont le seul rôle est d'absorber une part de l'énergie libérée par la formation de la liaison.**

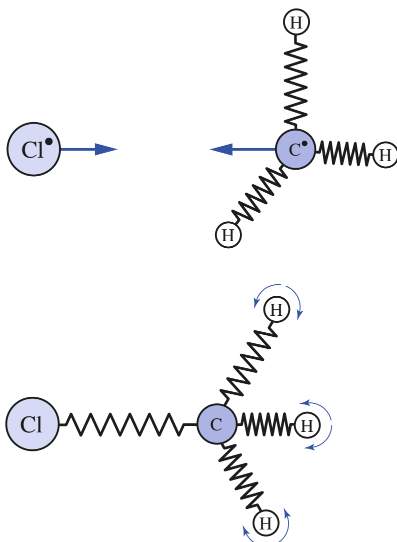
■ Lorsque l'une des deux entités qui se recombinent est polyatomique, la molécule formée comporte plusieurs liaisons. L'énergie libérée lors de la formation de la liaison peut se répartir sur les différents modes de vibration des liaisons : la conservation de l'énergie et la formation de la liaison sont alors compatibles. Ces réactions ne nécessitent donc pas de partenaires de choc.

Ainsi le processus bimoléculaire :



$$Cl^\bullet + {}^\bullet CH_3 \longrightarrow Cl\text{–}CH_3$$

peut être efficace pour former la molécule de chlorométhane CH_3Cl (*doc.* 12).



Doc. 13 L'énergie libérée lors de la formation C–Cl se dissipe en énergie de vibration le long des liaisons C–H.

3.2 • Acte élémentaire monomoléculaire

La notion de choc nous a été utile pour comprendre le déroulement des actes bi- et trimoléculaires, mais elle ne semble pas applicable à un processus monomoléculaire. Dans un grand nombre de cas, les processus monomoléculaires correspondent à des réactions de décomposition comme :



La molécule étant isolée au moment de cet événement, l'énergie nécessaire ne peut provenir que de la molécule elle-même : l'énergie de vibration des différentes liaisons de la molécule se concentre sur une liaison, qui se rompt. Pour qu'il en soit ainsi, il faut que la molécule soit dans un état vibratoire excité, généralement obtenu à la suite de collisions bimoléculaires. L'*exercice* 13 propose une étude de ce type de processus.

3.3 • Acte élémentaire photochimique

La coupure d'une liaison peut également être la conséquence de l'absorption d'un photon. Il faut pour cela que l'énergie apportée par le photon soit suffisante. Compte tenu de l'ordre de grandeur de l'énergie d'une liaison chimique (de $1{,}5 \cdot 10^2$ à 10^3 kJ.mol^{-1}), seules les radiations visibles ou ultraviolettes peuvent avoir un effet chimique.

Remarques

- Si la molécule qui absorbe les photons est complexe, tous les photons absorbés ne sont pas efficaces : leur absorption n'est pas suivie de réaction chimique car l'énergie fournie se répartit sur plusieurs liaisons.
- L'illumination d'un mélange réactionnel permet de transférer sélectivement de l'énergie à certaines molécules alors qu'une élévation de température augmente l'agitation thermique et donc l'énergie de toutes les molécules présentes.

APPLICATION 1

Photolyse du dioxygène

1) *L'énergie de dissociation de la molécule de dioxygène,* $D_{O=O}$*, est de* 498 kJ.mol^{-1} *. Quelle est la longueur d'onde des radiations pouvant provoquer sa photolyse ?*

2) *À quel domaine appartiennent les radiations correspondantes ?*

1) L'énergie d'un photon de longueur d'onde λ est :

$$e = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

Son absorption provoque la dissociation d'une molécule de dioxygène si l'énergie de ce photon est supérieure ou égale à $D_{O=O}$.

La longueur d'onde maximale des radiations utilisables est donc telle que : $\dfrac{h \cdot c}{\lambda} \geqslant \dfrac{D_{O=O}}{\mathcal{N}_A}$.

Soit : $$\lambda \leqslant \mathcal{N}_A \cdot \frac{h \cdot c}{D_{O=O}}$$

Application numérique :

$$\lambda \leqslant 6{,}02 \cdot 10^{23} \times \frac{6{,}63 \cdot 10^{-34} \times 3{,}0 \cdot 10^{8}}{498 \cdot 10^{3}}$$

$\boldsymbol{\lambda \leqslant}$ **240 nm**

2) Ces radiations appartiennent au domaine ultraviolet puisque leur longueur d'onde est inférieure à 400 nm, limite inférieure du domaine visible.

Pour s'entraîner : **ex. 5, 6 et 7**

■ Quelle est la loi cinétique pour un processus élémentaire photochimique ?

Considérons la photolyse d'une molécule de dioxygène :



$$\text{photon} + O_2 \longrightarrow 2\ O$$

Si chaque photon est *efficace*, le nombre de molécules de dioxygène photolysées par unité de temps est égal au nombre de photons absorbés par unité de temps ; ce nombre est proportionnel au **flux absorbé** Φ_{abs}. La vitesse v du processus précédent s'exprime alors par :

$$v = -\frac{d[O_2]}{dt} = k \cdot \Phi_{abs}$$

Pour les faibles flux, le flux **absorbé** Φ_{abs} est proportionnel à la concentration en molécules absorbantes, ici O_2, et au flux incident Φ_0. La vitesse du processus s'exprime alors par :

$$v = k \cdot \Phi_0 \cdot [O_2]$$

4 Établissement d'un mécanisme réactionnel

4.1 • Différentes étapes

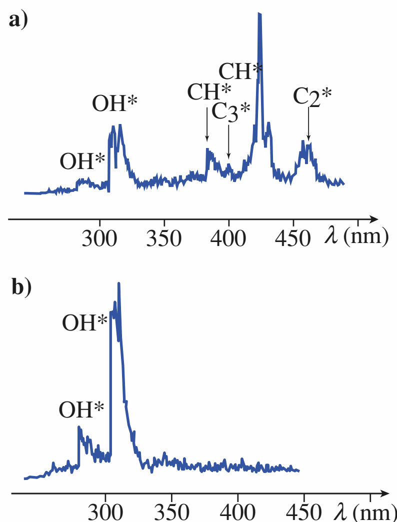
Comme toute démarche scientifique non spéculative, ce travail repose sur une démarche expérimentale suivie par une phase théorique de modélisation, modélisation qui est validée par un retour à l'expérience.

■ Étude expérimentale

• L'analyse du mélange obtenu quand le système cesse d'évoluer permet de déterminer les produits principaux de la réaction et donc d'écrire l'équation correspondante. La présence de produits secondaires, même à l'état de traces, fournit des indications précieuses sur le mécanisme réactionnel.

• L'analyse, en temps réel, grâce à des méthodes spectroscopiques du mélange réactionnel en cours d'évolution cherche à mettre en évidence d'éventuels *intermédiaires réactionnels* (*doc.* 13).

• L'étude du déroulement temporel permet d'établir la loi cinétique et de déterminer l'ordre courant ou initial de la réaction.



Doc. 13 Mise en évidence, en temps réel, d'intermédiaires réactionnels au cours d'une combustion.
L'émission lumineuse produite par la combustion du mélange (C_3H_8 + 5/2 O_2) est analysée par spectroscopie : les spectres sont enregistrés à 250 µs les uns des autres.
(a) met en évidence la formation des intermédiaires réactionnels OH, CH, C_2 et C_3 à l'état excité ;
(b) montre que ces trois derniers intermédiaires ont disparu 500 µs plus tard.

■ Modélisation

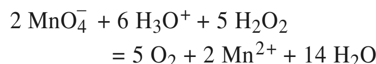
On sélectionne, à partir de critères énergétiques et structuraux, un certain nombre de processus élémentaires. Le mécanisme correspondant doit être compatible avec les produits obtenus et les intermédiaires réactionnels mis en évidence. En utilisant le fait que, pour une réaction élémentaire, l'ordre coïncide avec la molécularité, le mécanisme permet d'obtenir un système d'équations différentielles.

Ces équations, non linéaires et fortement couplées, ne peuvent, en général, être résolues simplement. On a alors recours soit à une intégration numérique grâce à des programmes informatiques, soit à des approximations dont certaines seront présentées au paragraphe suivant.

■ Validation du mécanisme

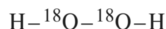
Le premier test repose sur la loi cinétique expérimentale : le mécanisme proposé est acceptable si les lois de vitesse obtenues par intégration du système d'équations différentielles sont compatibles avec la loi expérimentale.

Exemple :
L'action du permanganate de potassium en milieu acide sur le peroxyde d'hydrogène a pour équation :



$$2\ MnO_4^- + 6\ H_3O^+ + 5\ H_2O_2 = 5\ O_2 + 2\ Mn^{2+} + 14\ H_2O$$

Cette réaction n'est naturellement pas élémentaire ; l'utilisation de peroxyde d'hydrogène enrichi en isotope 18 de l'oxygène :



$$H{-}^{18}O{-}^{18}O{-}H$$

fournit du dioxygène $^{18}O_2$, mis en évidence par spectrographie de masse. Ceci démontre que l'oxydation de la molécule de peroxyde d'hydrogène intervient sans que la liaison caractéristique des peroxydes –O–O– ne soit rompue.

Si ce test est positif, d'autres confirmations sont recherchées, grâce à des expériences supplémentaires. Ainsi, l'utilisation d'isotopes comme *traceurs* fournit de nombreux renseignements sur les liaisons qui se forment ou qui se rompent lors des processus élémentaires.

4.2 • Intermédiaires réactionnels

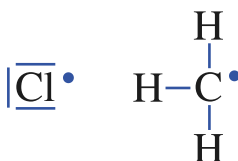
4.2.1. Définition

Précisons la notion d'**intermédiaires réactionnels**.

Les intermédiaires réactionnels sont des espèces qui ne figurent ni parmi les réactifs, ni parmi les produits d'une réaction, mais sont présents dans le milieu réactionnel pendant le déroulement de la réaction.

Les intermédiaires réactionnels sont formés quand la réaction commence, et disparaissent quand elle s'achève ; ce sont donc, en général, des espèces peu stables qui sont, pour cela, appelées des **centres actifs**. La durée de vie moyenne des centres actifs est très brève et leur concentration dans le milieu réactionnel est toujours très faible.

■ En phase gazeuse, les centres actifs sont le plus souvent des **radicaux** c'est-à-dire des espèces électriquement neutres mais possédant un électron *célibataire* (*doc*. 14).



Doc. 14 Un radical est une espèce possédant au moins un électron célibataire. Comme le montrent leurs représentations de Lewis, l'atome de chlore et le radical méthyle sont des radicaux. La présence de cet électron est souvent rappelée par un point, placé en exposant à côté de l'atome qui porte cet électron célibataire. Ainsi le symbole Cl, qui se lit « Cl point », représente l'espèce radicalaire Cl.

Un radical est une espèce (atome, ion ou molécule) possédant au moins un électron célibataire.

■ En solution, les centres actifs peuvent être aussi bien des ions que des molécules neutres.

4.2.2. Formation primaire des radicaux

Les radicaux sont créés, à partir de molécules de réactifs, par rupture d'une liaison covalente lorsque le partage du doublet d'électrons entre les partenaires qui se séparent est équitable ; une telle rupture est qualifiée d'**homolytique** (*doc*. 15).



$$A{-}B \longrightarrow A^\bullet + B^\bullet$$

Doc. 15 Schématisation de la rupture homolytique d'une liaison.
Le déplacement de chaque électron est représenté par une flèche courbe à demi-pointe.

Ce type de rupture peut être obtenu soit par thermolyse, soit par photolyse.

• La **thermolyse** résulte d'un choc inélastique avec une molécule selon le processus élémentaire :



$$A{-}B + M^* \longrightarrow A^\bullet + B^\bullet + M$$

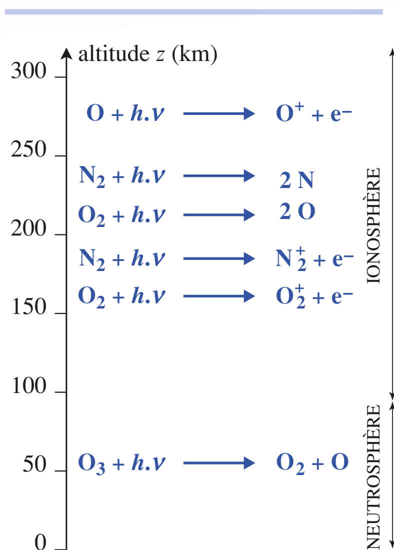
M^* désigne une molécule de nature chimique quelconque, mais possédant une énergie cinétique d'agitation thermique supérieure à la moyenne des molécules ; l'énergie qu'elle cède à la molécule AB au cours du choc sert à casser la liaison : M est pour cela appelée *partenaire de choc*.

• La **photolyse** résulte de l'absorption d'un photon de fréquence convenable, c'est-à-dire d'énergie suffisante :



$$A{-}B + \text{photon} \longrightarrow A^\bullet + B^\bullet$$

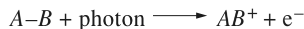
La formation de radicaux peut être obtenue, soit par *photolyse*, soit par *thermolyse*.



Doc. 16 Réactions photochimiques dans l'atmosphère terrestre. Sous l'effet du rayonnement ultraviolet, des réactions photochimiques fournissent différents types d'intermédiaires réactionnels : des radicaux tels que N et O mais aussi des ions comme N_2^+ , O_2^+ et O^+. L'ionisation n'intervient qu'au-dessus de 90 km d'altitude et a pour conséquence le filtrage des radiations les plus énergétiques et la formation de l'ionosphère.

Remarque

Si les photons sont très énergétiques, ils peuvent provoquer l'ionisation de la molécule avec formation d'ions selon le processus (*doc.* 16) :



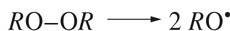
$$A\text{–}B + \text{photon} \longrightarrow AB^+ + e^-$$

4.2.3. Utilisation d'initiateurs (ou amorceurs)

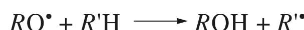
Certaines molécules présentent une liaison plus fragile que les autres, qui se rompt homolytiquement à température moyenne.

Les composés *peroxo* présentant une liaison simple O–O, dont l'énergie n'est que de 143 kJ.mol^{-1}, en sont un exemple.

Introduites en petites quantités dans un mélange réactionnel, des molécules de formule générale RO–OR permettent de former des radicaux RO$^•$ alors que, dans ces conditions (150 °C), les molécules de réactifs R'H sont cinétiquement inertes. Les radicaux RO$^•$, très actifs réagissent alors pour arracher un atome d'hydrogène à une molécule organique R'H et donner naissance à de nouveaux radicaux selon les processus élémentaires :



$$RO\text{–}OR \longrightarrow 2\,RO^\bullet$$



$$RO^\bullet + R'H \longrightarrow ROH + R'^\bullet$$

Le peroxyde RO–OR est un **initiateur**. Notons que, contrairement au cas des catalyseurs, les initiateurs sont irrémédiablement consommés au cours de la réaction qu'ils ont permis de déclencher. D'autre part, ils n'interviennent qu'au début de la réaction.

4.3 • Approximations

Les deux méthodes que nous allons utiliser reposent sur l'étude des réactions successives, présentée au chapitre précédent. Rappelons-en les résultats.

■ Approximation de l'étape cinétiquement déterminante

Si, dans une série de réactions successives, l'une des étapes présente une *échelle de temps beaucoup* plus grande que celle des autres étapes, cette étape, appelée *étape cinétiquement déterminante* de la suite de réactions, impose sa vitesse aux étapes suivantes et donc à la réaction globale de formation des produits.

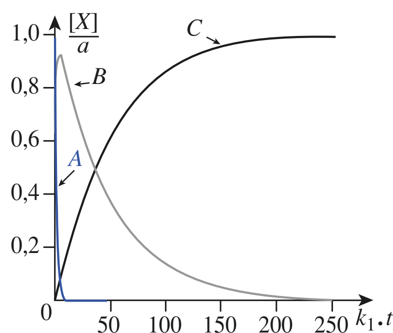
■ Approximation de l'état quasi stationnaire

Soit un intermédiaire réactionnel I formé par une réaction et consommé par un ensemble d'autres réactions. À condition que l'une au moins de ces réactions soit beaucoup plus facile que la réaction de formation de I, on peut montrer qu'après une période dite d'*induction* :

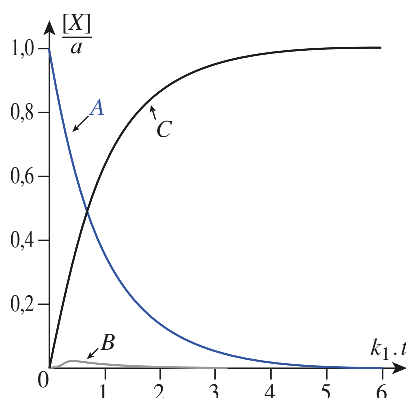
• la concentration de I reste faible par rapport aux concentrations des réactifs (en début de réaction) et des produits (vers la fin de la réaction) ;

• la vitesse globale de formation de I est négligeable par rapport aux vitesses de formation des produits et de disparition des réactifs de la réaction. Pour un système fermé, de volume constant, la concentration du centre actif est alors dans un état *quasi stationnaire*. Mathématiquement, cette hypothèse se traduit, par la relation :

$$\frac{d[I]}{dt} \approx 0$$



Doc. 17 Composition de mélanges réactionnels, sièges de deux réactions d'ordre 1 avec : $k_2 / k_1 = 1/50$. L'étape 2 est **cinétiquement déterminante**.



Doc. 18 Composition de mélanges réactionnels sièges de deux réactions d'ordre 1 avec $k_2 / k_1 = 50$, l'espèce B est un **intermédiaire réactionnel** :

$$\frac{d[B]}{dt} = 0.$$

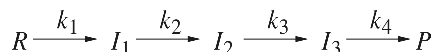
4.4 • Différents types de mécanismes

Il existe plusieurs critères de classement des mécanismes réactionnels complexes ; l'un des plus importants concerne la manière dont les actes élémentaires intermédiaires dépendent du premier processus élémentaire.

4.4.1. Mécanismes par stades (ou en séquence ouverte)

Dans un mécanisme par stades, le passage des réactifs aux produits de la réaction a lieu grâce à une succession de processus élémentaires, renversables ou non, *se déroulant toujours dans le même ordre.*

Soit une séquence d'actes élémentaires comme :



$$R \xrightarrow{k_1} I_1 \xrightarrow{k_2} I_2 \xrightarrow{k_3} I_3 \xrightarrow{k_4} P$$

où I_1, I_2 et I_3 sont des intermédiaires réactionnels. Chaque acte élémentaire de la séquence constitue un **stade** de la transformation globale. Chaque molécule de produit P qui apparaît provient de la consommation d'une molécule de R par un acte élémentaire de constante k_1. Les réactions élémentaires qui composent cette séquence sont toutes différentes, c'est pourquoi ce type de mécanisme est encore appelé mécanisme en **séquence ouverte**.

L'approximation de l'**étape cinétiquement déterminante** peut être utilisable pour ce type de mécanisme si les constantes de vitesse ont des ordres de grandeur très différents (*doc*. 17).

4.4.2. Mécanisme en chaîne (ou en séquence fermée)

Dans un mécanisme en chaîne, le passage des réactifs aux produits de la réaction a lieu grâce à une succession de processus élémentaires, renversables ou non, *dont certains peuvent se répéter indépendamment du premier processus.*

C'est pourquoi ce type de mécanisme est encore appelé mécanisme en **séquence fermée**. Chaque molécule de produit qui apparaît provient bien sûr de la consommation d'une molécule de réactif, mais toutes ne sont pas formées par l'acte élémentaire qui débute la séquence réactionnelle.

L'**approximation de l'état quasi stationnaire** peut généralement être utilisé pour ce type de mécanisme (*doc*. 18).

Les réactions en chaîne constituent une catégorie très importante car de nombreuses réactions comme les combustions d'hydrocarbures, les pyrolyses et les réactions de chloration des alcanes se déroulent ainsi.

APPLICATION 2

Réactions photochimiques

Soit les deux réactions photochimiques suivantes.

a) Photolyse de l'iodure d'hydrogène HI

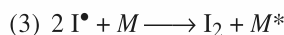
Éclairé par des radiations de longueur d'onde voisine de 250 nm, *l'iodure d'hydrogène en phase gazeuse, se décompose en dihydrogène et diiode. Le mécanisme réactionnel est le suivant :*



(1) $H{-}I + \text{photon} \longrightarrow H^{\bullet} + I^{\bullet}$



(2) $H^{\bullet} + HI \longrightarrow H_2 + I^{\bullet}$



(3) $2\,I^{\bullet} + M \longrightarrow I_2 + M^*$

b) Synthèse du chlorure d'hydrogène HCl

Exposé à la lumière vive, un mélange de dichlore et

de dihydrogène réagit, de manière explosive, pour donner du chlorure d'hydrogène. Le mécanisme proposé comporte les actes élémentaires suivants :

(1) $Cl_2 + \text{photon} \longrightarrow 2\,Cl^\bullet$

(2) $Cl^\bullet + H_2 \longrightarrow ClH + H^\bullet$

(3) $H^\bullet + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl^\bullet$

(4) $2\,Cl^\bullet + M \longrightarrow Cl_2 + M^*$

1) *Écrire les équations de chacune des réactions.*

2) *Préciser les intermédiaires réactionnels mis en jeu par chacune d'elles.*

3) *Indiquer, en justifiant la réponse, quelles réactions sont en séquence ouverte ou fermée.*

1) a) $2\,HI\,(g) = H_2\,(g) + I_2\,(g)$

b) $H_2\,(g) + Cl_2\,(g) = 2\,HCl\,(g)$

2) a) Les radicaux $H^\bullet$ et $I^\bullet$ sont des intermédiaires réactionnels de la photolyse de HI.

b) Les radicaux $H^\bullet$ et $Cl^\bullet$ sont des intermédiaires réactionnels de la synthèse de HCl.

3) Pour distinguer les deux types de mécanisme, il faut étudier la formation et la disparition de leurs intermédiaires réactionnels.

a) Au cours de la phase de propagation (2), chaque centre actif $H^\bullet$ qui disparaît engendre un autre centre actif de nature différente, $I^\bullet$. Cependant, celui-ci, en réagissant, ne fait pas apparaître un autre centre actif, mais une espèce stable. La séquence réactionnelle est alors terminée ; une nouvelle séquence ne peut commencer que si l'acte (1) d'initiation se répète. **La séquence de réaction est ouverte**.

b) Au cours de la phase de propagation ((2) + (3)), chaque centre actif $Cl^\bullet$ qui disparaît engendre un autre centre actif, de nature différente, $H^\bullet$, lequel, en réagissant, fait apparaître un centre actif $Cl^\bullet$, analogue au premier. Cette séquence réactionnelle est donc **fermée sur elle-même.** Une nouvelle séquence identique à la première peut commencer, indépendamment de l'acte (1) puisqu'un intermédiaire $Cl^\bullet$ est disponible…

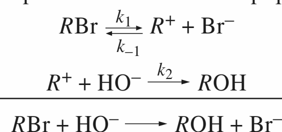
Pour s'entraîner : **ex. 9 et 10**

5 Étude de réactions en séquence ouverte

5.1 • Réaction du bromure de tertiobutyle

5.1.1. Données expérimentales

Le 2-bromo-2-méthylpropane (ou bromure de *tertio*butyle) est un liquide incolore. En solution, il réagit lentement, à la température ordinaire, avec les ions hydroxyde HO^- comme le montre le *document* 19.



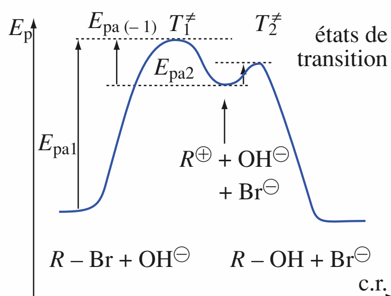
Le bilan de la séquence réactionnelle correspond au bilan macroscopique :

$$RBr \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} R^+ + Br^-$$

$$R^+ + HO^- \xrightarrow{k_2} ROH$$

$$RBr + HO^- \longrightarrow ROH + Br^-$$

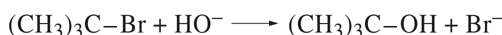
Doc. 19 Hydrolyse du bromure de tertiobutyle.



Doc. 20 Variation de l'énergie potentielle du système RBr + HO^- en fonction de la coordonnée de réaction.
Les états de transition correspondent à des maxima d'énergie potentielle.
L'état où existe l'intermédiaire réactionnel R^+ correspond à un minimum local d'énergie potentielle.

■ **Bilan**

La réaction observée a pour équation :



$$(CH_3)_3C{-}Br + HO^- \longrightarrow (CH_3)_3C{-}OH + Br^-$$

encore écrite : $\quad RBr + HO^- \longrightarrow ROH + Br^-$

La transformation est exothermique.

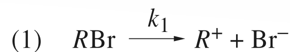
■ **Cinétique**

Cette réaction a été étudiée, dans différents solvants : elle est d'ordre 1 par rapport au bromoalcane *R*Br, mais d'ordre 0 par rapport à l'ion hydroxyde :

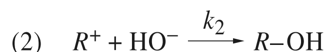
$$v = -\frac{d[RBr]}{dt} = -\frac{d[HO^-]}{dt} = +\frac{d[ROH]}{dt} = +\frac{d[Br^-]}{dt} = k\,.[RBr]^1$$

5.1.2. Mécanisme

■ L'ordre étant différent de la molécularité, la réaction n'est pas une réaction élémentaire. Le mécanisme suivant est généralement admis (*doc.* 19) :


(1) $R\text{Br} \xrightarrow{k_1} R^+ + \text{Br}^-$


(–1) $R^+ + \text{Br}^- \xrightarrow{k_{-1}} R\text{Br}$


(2) $R^+ + \text{HO}^- \xrightarrow{k_2} R\text{–OH}$

Il s'agit d'un mécanisme par stades. L'espèce $(CH_3)_3C^+$, qui ne figure pas dans le bilan réactionnel, est un intermédiaire réactionnel, appelé *carbocation*.

Profil énergétique

La première étape, qui met en jeu la cassure hétérolytique de la liaison C–Br est fortement endoénergétique : l'énergie d'activation E_{pa1} de cette étape est donc importante. Dans l'état de transition correspondant $T_1^{\neq}$, la liaison est pratiquement rompue, mais les ions formés, $R^+ + Br^-$, ne sont pas encore séparés par les molécules du solvant.

L'état de transition correspondant au processus (– 1) est encore $T_1^{\neq}$: l'énergie d'activation $E_{pa(-1)}$ est donc très inférieure à E_{pa1} car l'approche des réactifs, R^+ et Br^-, est favorisée par l'attraction électrostatique.

Il en est de même, lors de l'étape (2), pour l'approche des réactifs, R^+ et HO^-. L'état de transition correspondant au processus (2) $T_2^{\neq}$, correspond donc à une faible augmentation de l'énergie potentielle du système : l'énergie d'activation E_{pa2} est très inférieure à E_{pa1}.

La transformation globale étant exothermique, l'état correspondant au système final ($(CH_3)_3COH + Br^-$) est situé au-dessous de l'état correspondant au système initial ($(CH_3)_3CBr + HO^-$).

5.1.3. Établissement de la loi cinétique

■ Écrivons les expressions des vitesses correspondant à chacune de ces étapes en utilisant la propriété fondamentale des actes élémentaires (ordres partiels égaux aux nombres stœchiométriques) :

$$v_1 = k_1 . [R\text{Br}] \qquad v_{-1} = k_{-1} . [R^+] . [\text{Br}^-] \qquad v_2 = k_2 . [R^+] . [\text{HO}^-]$$

■ Écrivons les lois cinétiques correspondant à la disparition du réactif et à la formation des produits :

$$-\frac{d[R\text{Br}]}{dt} = +\frac{d[\text{Br}^-]}{dt} = v_1 - v_{-1} = k_1 . [R\text{Br}] - k_{-1} . [R^+] . [\text{Br}^-]$$

$$-\frac{d[\text{HO}^-]}{dt} = +\frac{d[R\text{OH}]}{dt} = v_2 = k_2 . [R^+] . [\text{HO}^-]$$

Notons que, d'après ce mécanisme : $-\dfrac{d[R\text{Br}]}{dt} \neq \dfrac{d[R\text{OH}]}{dt}$.

La relation entre les différentes vitesses correspondant à l'équation globale n'est pas satisfaite car le mécanisme fait intervenir des espèces que ne considère pas cette équation.

Approximation

L'étape (1) est rendue *difficile* par la grande valeur de l'énergie d'activation E_{pa1}. En revanche, les énergies d'activation $E_{pa(-1)}$ et E_{pa2} sont faibles et ces étapes sont *faciles* : on peut donc considérer que les conditions d'application de l'A.E.Q.S. sont remplies pour l'intermédiaire R^+.

$$\frac{d[R^+]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2 = k_1 . [R\text{Br}] - k_{-1} . [R^+] . [\text{Br}^-] - k_2 . [R^+] . [\text{HO}^-] \approx 0$$

Dans le cadre de cette approximation : $v_1 - v_{-1} \approx v_2$; alors :

$$-\frac{d[RBr]}{dt} = +\frac{d[Br^-]}{dt} \approx -\frac{d[HO^-]}{dt} = +\frac{d[ROH]}{dt}$$

Les relations entre les différentes vitesses sont alors satisfaites.

■ **Conséquences**

Utilisons à nouveau cette approximation pour établir l'expression de la vitesse de la réaction. On a donc : $v \approx v_1 - v_{-1} \approx v_2$.

Exprimons la vitesse de la réaction à partir de la relation la plus simple :

$$v \approx v_2 = k_2.[R^+].[HO^-]$$

Grâce à la relation d'A.E.Q.S. :

$$k_1.[RBr] - k_{-1}.[R^+].[Br^-] - k_2.[R^+].[HO^-] \approx 0$$

On peut exprimer la concentration en intermédiaire R^+ :

$$[R^+] = \frac{k_1.[RBr]}{k_{-1}.[Br^-] + k_2.[HO^-]}$$

On en tire : $$v = k_2.[R^+].[HO^-] = \frac{k_1.k_2.[RBr].[HO^-]}{k_{-1}.[Br^-] + k_2.[HO^-]}$$

D'après cette relation, la réaction n'admet pas d'ordre, ce qui est contraire à l'expérience.

On peut retrouver la loi cinétique expérimentale en admettant que l'étape (2) est beaucoup plus rapide que l'étape (–1), c'est-à-dire :

$$k_2.[R^+].[HO^-] \gg k_{-1}.[R^+].[Br^-]$$

En négligeant $k_{-1}.[Br^-]$ devant $k_2.[HO^-]$, l'expression de v devient en effet :

$$v = k_1[RBr]$$

Les concentrations des diverses espèces s'en déduisent (*doc.* 21).

En admettant que HO^- ne soit pas le réactif limitant, l'évolution de la composition du mélange est alors la suivante :

$[RBr] = [RBr]_0.\exp(-k_1.t)$

$[ROH] = [RBr]_0.(1 - \exp(-k_1.t))$

$[ROH](t) = [Br^-](t)$

$[HO^-](t) = [HO^-]_0 - [RBr]_0 + [RBr]_0.\exp(-k_1.t))$

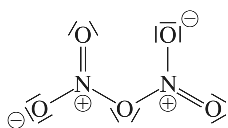
Doc. 21 Évolution des concentrations en fonction du temps.

5.2 • Décomposition thermique du pentaoxyde de diazote N2O5

5.2.1. Données expérimentales et mécanisme

■ Le pentaoxyde de diazote N_2O_5 (*doc.* 22) est, dans les conditions habituelles de température et de pression, un solide, mais sa température de sublimation est faible et il est facile de l'obtenir à l'état gazeux. On observe alors sa décomposition selon l'équation :

$$N_2O_5 = 2\,NO_2 + 1/2\,O_2$$



Doc. 22 Une des formules mésomères de N_2O_5
Cette formule met en évidence deux liaisons simples N–O.

Cette réaction a été étudiée, tant en phase gazeuse qu'en solution dans différents solvants : la vitesse de réaction suit rigoureusement une loi du premier ordre :

$$-\frac{d[N_2O_5]}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d[NO_2]}{dt} = 2\frac{d[O_2]}{dt} = k.[N_2O_5]$$



L'énergie d'activation en phase gazeuse est de 103 kJ.mol^{-1}.

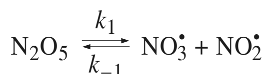
■ Le mécanisme généralement admis est le suivant (*doc.* 23) :

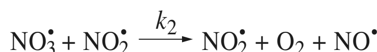

$N_2O_5 \longrightarrow NO_3^\bullet + NO_2^\bullet$ (1) k_1

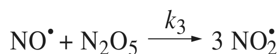

$NO_3^\bullet + NO_2^\bullet \longrightarrow N_2O_5$ (–1) k_{-1}

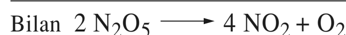

$NO_3^\bullet + NO_2^\bullet \longrightarrow NO_2^\bullet + O_2 + NO^\bullet$ (2) k_2


$NO^\bullet + N_2O_5 \longrightarrow 3\,NO_2^\bullet$ (3) k_3


$N_2O_5 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} NO_3^\bullet + NO_2^\bullet$


$NO_3^\bullet + NO_2^\bullet \xrightarrow{k_2} NO_2^\bullet + O_2 + NO^\bullet$


$NO^\bullet + N_2O_5 \xrightarrow{k_3} 3\,NO_2^\bullet$


Bilan $2\,N_2O_5 \longrightarrow 4\,NO_2 + O_2$

Doc. 23 Le bilan de la séquence réactionnelle correspond au bilan macroscopique.

Ce mécanisme fait intervenir trois radicaux : $NO_2^\bullet$, $NO_3^\bullet$ et $NO^\bullet$.

$NO_2^\bullet$ est une espèce stable, alors que $NO_3^\bullet$ et $NO^\bullet$, qui ne figurent pas dans le bilan réactionnel, sont des intermédiaires réactionnels.

5.2.2. Établissement de la loi cinétique

(*) Pour un acte élémentaire, l'ordre partiel par rapport à chaque réactif est égal à son nombre stœchiométrique.

■ Écrivons les lois cinétiques correspondant à chacune de ces étapes en utilisant la propriété fondamentale des actes élémentaires(*) :

$$v_1 = k_1 . [N_2O_5] \qquad v_{-1} = k_{-1} . [NO_3^\bullet] . [NO_2^\bullet]$$

$$v_2 = k_2 . [NO_3^\bullet] . [NO_2^\bullet] \qquad v_3 = k_3 . [NO^\bullet] . [N_2O_5]$$

Écrivons les lois cinétiques correspondant à la disparition du réactif et à la formation des produits :

$$-\frac{d[N_2O_5]}{dt} = v_1 - v_{-1} + v_3 \quad (\alpha)$$

$$\frac{d[NO_2^\bullet]}{dt} = v_1 - v_{-1} + 3\,v_3 \quad (\beta) \qquad \frac{d[O_2]}{dt} = v_2 \quad (\chi)$$

Nous notons que les relations entre les différentes vitesses correspondant à l'équation globale :

$$-\frac{d[N_2O_5]}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d[NO_2^\bullet]}{dt} = 2\frac{d[O_2]}{dt}$$

ne sont pas satisfaites ; cela est tout à fait normal puisque le mécanisme fait intervenir des espèces que ne considère pas l'équation globale.

■ Utilisons l'*approximation des états quasi stationnaires pour les concentrations des centres actifs,* $NO_3^\bullet$ *et* $NO^\bullet$.

$$\frac{d[NO_3^\bullet]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2 \approx 0 \quad (\delta)\text{, soit } v_1 - v_{-1} = v_2$$

$$\frac{d[NO^\bullet]}{dt} = v_2 - v_3 \approx 0 \quad (\varepsilon)\text{, soit } v_2 = v_3$$

Dans le cadre de cette approximation : $v_1 - v_{-1} = v_2$ et $v_2 = v_3$;

alors :

$$\frac{d[NO_2^\bullet]}{dt} = v_1 - v_{-1} + 3\,v_3 \approx v_2 + 3\,v_3 \approx 4\,v_2 = 4\frac{d[O_2]}{dt}$$

$$-\frac{d[N_2O_5]}{dt} = v_1 - v_{-1} + v_3 \approx v_2 + v_3 \approx 2\,v_2 = 2\frac{d[O_2]}{dt}$$

L'utilisation de l'A.E.Q.S. permet donc de retrouver les relations entre les différentes vitesses mises en évidence expérimentalement. L'approximation est, de ce point de vue, valable.

■ Utilisons à nouveau cette approximation pour établir la loi cinétique ; exprimons que la vitesse volumique de la réaction est égale à deux fois la vitesse volumique de formation du dioxygène :

$$v = 2\frac{d[O_2]}{dt} = 2\,v_2 = 2\,k_2 . [NO_3^\bullet] . [NO_2^\bullet]$$

D'après (δ) :

$$k_1 . [N_2O_5] - (k_{-1} + k_2) . [NO_3^\bullet] . [NO_2^\bullet] = 0$$

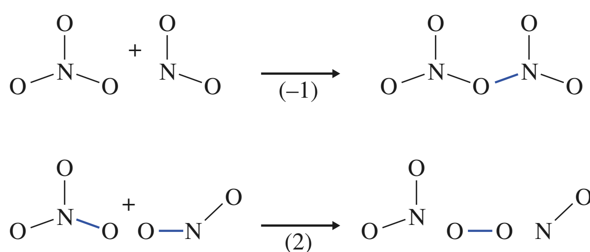
soit :
$$[NO_3^\bullet].[NO_2^\bullet] = \frac{k_1}{k_{-1}+k_2}.[N_2O_5]$$

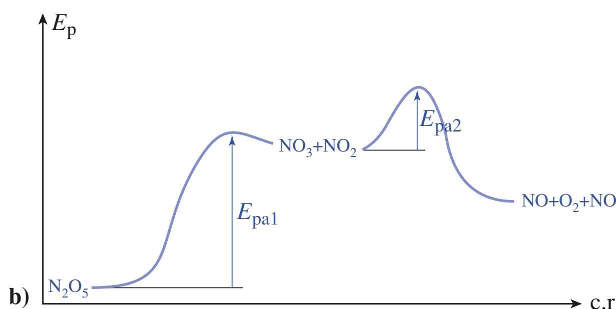
donc :
$$v = \frac{2\,k_1 . k_2}{(k_{-1}+k_2)}.[N_2O_5]$$

Cette expression peut encore se simplifier si on tient compte des ordres de grandeur de k_{-1} et k_2 : les facteurs préexponentiels A_{-1} et A_2 sont du même ordre de grandeur, mais alors que $E_{a(-1)}$ est pratiquement nul, E_{a2} est de 21 kJ . mol^{-1} (*doc.* 24).

À 350 K, le rapport k_{-1} / k_2 est de $1{,}4 . 10^3$. En négligeant k_2 devant k_{-1}, la loi cinétique se met donc sous la forme :

$$\mathbf{v = \frac{2\,k_1 . k_2}{k_{-1}}.[N_2O_5]}$$





Doc. 24 Comparaison des caractéristiques des actes (– 1) et (2).
Ces deux actes diffèrent par leur configuration réactionnelle (a) et la barrière d'énergie correspondante (**b**).
Les liaisons représentées en gras bleu sont celles qui sont affectées par le processus.

5.2.3. Calcul de l'énergie d'activation du processus global

La constante globale (ou apparente) de vitesse k peut être écrite sous la forme du produit : $k = \dfrac{2\,k_1 . k_2}{k_{-1}}$

Admettons que chacune des constantes de vitesse obéisse à la loi d'Arrhenius :

$$k_i = A_i . \exp\left(\frac{-E_{ai}}{R.T}\right)$$

Exprimons alors k :

$$k = \frac{2\,k_1 . k_2}{k_{-1}} = \frac{2\,A_1 . A_2}{A_{-1}} . \exp\left(\frac{-E_{a1} - E_{a2} + E_{a(-1)}}{R.T}\right) = A . \exp\left(\frac{-E_a}{R.T}\right)$$

L'énergie d'activation globale E_a s'en déduit par identification :

$$E_a = E_{a1} + E_{a2} - E_{a(-1)}$$

L'acte (1) correspond à la rupture homolytique d'une liaison N–O ; l'énergie d'activation E_{a1} est donc importante. En effet : E_{a1} = 88 kJ . mol^{-1} .

L'acte (– 1) correspond à la formation d'une liaison N–O à partir de deux radicaux $NO_2^\bullet$ et $NO_3^\bullet$. Ce processus se fait sans rupture de liaison et la barrière d'énergie qui s'y oppose est très basse ; nous admettrons : $E_{a-1} \approx 0$.

L'acte (2) correspond à un processus complexe où des liaisons se rompent tandis que d'autres se forment. Les tables donnent : E_{a2} = 21 kJ . mol^{-1}.

L'énergie d'activation globale E_a est alors :

$$E_a = E_{a1} + E_{a2} - E_{a-1} = 88 + 21 - 0 = 109 \text{ kJ . mol}^{-1}$$

Cette énergie d'activation est en assez bon accord avec la valeur expérimentale donnée au *paragraphe* 5.2.1. : 103 kJ.mol^{-1}.

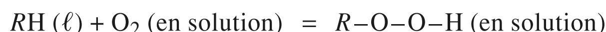
Pour s'entraîner : **ex. 11, 12 et 13**

6 Étude de réactions en séquence fermée

6.1 • Étude de l'auto-oxydation des hydrocarbures

6.1.1. Données expérimentales et mécanisme

■ À la température ambiante et en l'absence de catalyseurs, la plupart des molécules organiques, comme les acides gras ou les hydrocarbures, semblent inertes en présence de dioxygène. En fait, elles s'oxydent très lentement. Ces réactions, appelées *auto-oxydations*, sont déclenchées par la présence de traces de radicaux libres $In^{\bullet}$ et conduisent d'abord à la formation de peroxydes selon le bilan :

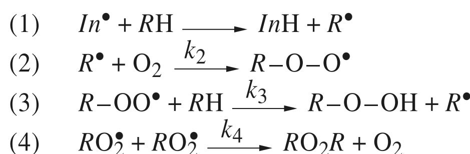


$$RH\ (\ell) + O_2\ \text{(en solution)} \quad = \quad R{-}O{-}O{-}H\ \text{(en solution)}$$

Les peroxydes, organiques ou inorganiques, sont des composés chimiques oxydants et comburants, souvent instables et dangereux. De nombreux accidents dans l'industrie, notamment dans des laboratoires, sont dus à cette formation de peroxydes dans des solvants et des réactifs chimiques. Cette réaction a donc été étudiée en détail pour déterminer les mesures de prévention à prendre.

À condition que la concentration en dioxygène soit suffisante, ce qui est généralement le cas si le mélange est au contact de l'atmosphère, on constate que la vitesse d'auto-oxydation d'un hydrocarbure ne dépend pas de la concentration en dioxygène, et est du premier ordre en hydrocarbure RH.

♦ Le mécanisme suivant est généralement admis.



$$(1) \quad In^{\bullet} + RH \longrightarrow InH + R^{\bullet}$$
$$(2) \quad R^{\bullet} + O_2 \xrightarrow{k_2} R{-}O{-}O^{\bullet}$$
$$(3) \quad R{-}OO^{\bullet} + RH \xrightarrow{k_3} R{-}O{-}OH + R^{\bullet}$$
$$(4) \quad RO_2^{\bullet} + RO_2^{\bullet} \xrightarrow{k_4} RO_2R + O_2$$

Le processus débute par une réaction d'initiation à vitesse v_1 constante.

Ce mécanisme fait intervenir deux intermédiaires réactionnels : $R^{\bullet}$ et $RO_2^{\bullet}$ qui sont tous deux des espèces radicalaires.

6.1.2. Établissement de la loi cinétique

■ Écrivons les lois cinétiques correspondant à chacun de ces actes élémentaires :

$$v_2 = k_2 . [R^{\bullet}]] . [O_2] \qquad v_3 = k_3 . [RH] . [RO_2^{\bullet}] \qquad v_4 = k_4 . [RO_2^{\bullet}]^2$$

Écrivons les lois cinétiques correspondant à la disparition du réactif et à la formation des produits :

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = v_2 - v_4 \quad (\alpha) \qquad \frac{-d[RH]}{dt} = v_1 + v_3 \quad (\beta)$$

Le mécanisme faisant intervenir des espèces que ne considère pas l'équation, la relation de définition de la vitesse volumique macroscopique :

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = -\frac{-d[RH]}{dt} = \frac{d[RO_2H]}{dt}$$

de la réaction n'est naturellement pas satisfaite.

■ Exprimons *l'approximation des états quasi stationnaires* pour les centres actifs, $R^\bullet$ et $RO_2^\bullet$.

$$(\gamma) : \frac{d[R^\bullet]}{dt} = v_1 - v_2 + v_3 \approx 0$$

$$(\delta) : \frac{d[RO_2^\bullet]}{dt} = v_2 - v_3 - 2v_4 \approx 0$$

Utilisons à présent cette approximation pour établir l'expression de la vitesse d'auto-oxydation v en fonction des concentrations des espèces stables.

D'après l'équation (δ) :

$$v = - \frac{-\,d[RH]}{dt} = v_1 + k_3 . [RH] . [RO_2^\bullet]$$

L'A.E.Q.S. *globale* du système, c'est-à-dire la relation traduisant que la concentration de *tous* les centres actifs est stationnaire, s'obtient en sommant les relations (γ) et (δ) ; on obtient :

$$v_1 = 2v_4$$

Soit :

$$[RO_2^\bullet]^2 = \frac{v_1}{2k_4} \quad \text{ou} \quad [RO_2^\bullet] = \sqrt{\frac{v_1}{2k_4}}$$

On en déduit :

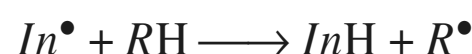
$$v = - \frac{d[RH]}{dt} = v_1 + k_3 . \sqrt{\frac{v_1}{2k_4}} . [RH]$$

En supposant la vitesse de l'étape (1) négligeable (les radicaux $In^\bullet$ sont à l'état de traces), on obtient alors :

$$v = - \frac{d[RH]}{dt} \approx k_3 . \sqrt{\frac{v_1}{2k_4}} . [RH]$$

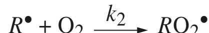
Mécanisme de l'auto-oxydation des hydrocarbures :

AMORÇAGE :

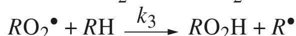


$$In^\bullet + RH \longrightarrow InH + R^\bullet$$

PROPAGATION :

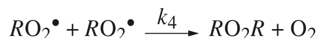


$$R^\bullet + O_2 \xrightarrow{k_2} RO_2^\bullet$$



$$RO_2^\bullet + RH \xrightarrow{k_3} RO_2H + R^\bullet$$

TERMINAISON :



$$RO_2^\bullet + RO_2^\bullet \xrightarrow{k_4} RO_2R + O_2$$

Doc. 25 Les trois étapes du mécanisme.

6.1.3. Différentes phases de la réaction

Ce mécanisme comporte trois phases (*doc.* 25), que l'on retrouve dans toutes les réactions faisant intervenir des intermédiaires réactionnels.

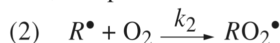
■ **La phase d'initiation (ou d'amorçage)**, au cours de laquelle les *centres actifs* sont créés, est ici représentée par le processus élémentaire (1)(*) :



$$(1) \quad In^\bullet + RH \longrightarrow InH + R^\bullet$$

(*) Cette phase peut aussi être considérée comme une réaction de transfert de radicaux non porteurs de chaîne (ici $In^\bullet$) en radicaux porteurs de chaîne (ici $R^\bullet$)

■ **La phase de propagation**, au cours de laquelle des *centres actifs* sont consommés et d'autres sont créés, comporte les deux actes élémentaires (2) et (3) :

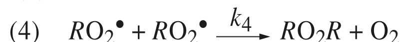


$$(2) \quad R^\bullet + O_2 \xrightarrow{k_2} RO_2^\bullet$$



$$(3) \quad RO_2^\bullet + RH \xrightarrow{k_3} RO_2H + R^\bullet$$

■ **La phase de rupture (ou de terminaison)**, au cours de laquelle les centres actifs disparaissent, ce qui bloque la propagation de la réaction ; son seul acte élémentaire est l'acte (4) :



$$(4) \quad RO_2^\bullet + RO_2^\bullet \xrightarrow{k_4} RO_2R + O_2$$

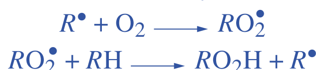
6.1.4. Caractéristique d'une réaction en chaîne

■ Au cours de la phase de propagation, chaque centre actif $R^\bullet$ qui disparaît engendre un autre centre actif, de nature différente, $RO_2^\bullet$, lequel, en réagissant, fait apparaître un centre actif $R^\bullet$, analogue au premier. Cette séquence réactionnelle est donc **fermée sur elle-même.** C'est pourquoi ce type de réaction est appelée *réaction en séquence fermée*.

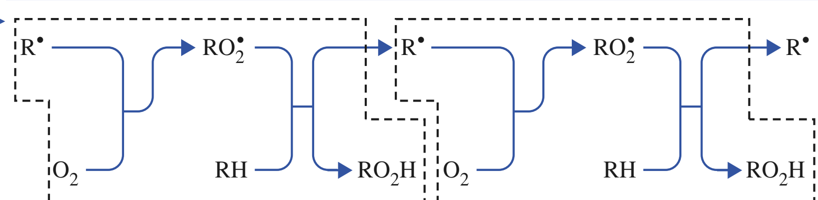
■ Cette séquence peut se répéter un grand nombre de fois, **indépendamment de l'acte d'initiation (1)** : il apparaît ainsi une *chaîne réactionnelle* dont la séquence fermée constitue le *maillon*.

Les radicaux $R^\bullet$ et $RO_2^\bullet$ qui participent à la *chaîne réactionnelle* sont appelés des radicaux *porteurs de chaîne* (*doc.* 26).

Doc. 26 Maillons de la chaîne réactionnelle de l'auto-oxydation :

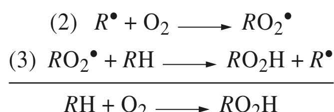


$$R^\bullet + O_2 \longrightarrow RO_2^\bullet$$
$$RO_2^\bullet + RH \longrightarrow RO_2H + R^\bullet$$



■ Les molécules de peroxyde sont formées grâce à la production et à la disparition alternées des deux centres actifs $R^\bullet$ et $RO_2^\bullet$ selon les processus élémentaires (2) et (3).

Le bilan de la séquence fermée de propagation correspond au bilan macroscopique de la réaction.



$$(2)\quad R^\bullet + O_2 \longrightarrow RO_2^\bullet$$
$$(3)\quad RO_2^\bullet + RH \longrightarrow RO_2H + R^\bullet$$
$$RH + O_2 \longrightarrow RO_2H$$

Doc. 27 Bilan de la réaction.

Le bilan de la séquence fermée de propagation correspond au bilan macroscopique de la réaction (*doc.* 27).

■ Dans un système macroscopique, il existe bien sûr de nombreuses chaînes réactionnelles, chacune d'elles ayant pour origine un radical $R^\bullet$.

Entre la phase d'initiation et la phase de rupture, combien de maillons la chaîne réactionnelle comporte-t-elle ?

La rupture de la chaîne provient d'un phénomène aléatoire, le choc de deux entités. Toutes les chaînes réactionnelles n'ont donc pas la même longueur et l'on ne peut définir que la longueur moyenne des chaînes (*cf.* § 6.2.3.).

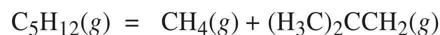
6.2 • Pyrolyse du néopentane

6.2.1. Données expérimentales et mécanisme

La pyrolyse des corps organiques, encore appelée *craquage*, a été très étudiée car elle est utilisée industriellement pour préparer, à partir des alcanes, les alcènes légers tels que l'éthylène ou le propène (*cf. exercice* 10).

■ Une pyrolyse est une décomposition provoquée par une élévation de la température.

Considérons la pyrolyse du *néo*pentane, nom courant du 2,2-diméthylpropane (*doc.* 28). Cette réaction a été étudiée entre 500 et 570 °C. Elle fournit essentiellement du méthane CH_4 et du 2-méthylpropène $(H_3C)_2C{=}CH_2$ selon le bilan principal :



$$C_5H_{12}(g) \;=\; CH_4(g) + (H_3C)_2CCH_2(g)$$

Le mélange réactionnel contient également des traces de divers produits en particulier du dihydrogène H_2 et de l'éthane.

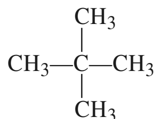
Les résultats expérimentaux montrent que la réaction n'admet pas d'ordre courant et se trouve inhibée par l'alcène formé.

Néanmoins, la vitesse *initiale* de disparition du *néo*pentane (noté N) peut se mettre sous la forme :

$$v_0 = k\,.\,[N]_0^{3/2}$$

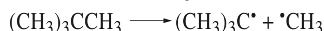
$$k = A\,.\exp\left(\frac{-E_a}{R\,.\,T}\right) \text{ avec } E_a = 206 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{et } A = 1{,}3.10^{11}\ (\text{mol.L}^{-1})^{-1/2}.\text{s}^{-1}$$



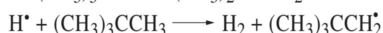
Doc. 28 Formule du néopentane ou 2,2-diméthylpropane.

INITIATION OU AMORÇAGE :

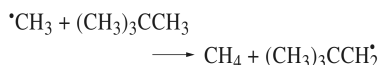

$(CH_3)_3CCH_3 \longrightarrow (CH_3)_3C^\bullet + {}^\bullet CH_3$

TRANSFERT :


$(CH_3)_3C^\bullet \longrightarrow (CH_3)_2C{=}CH_2 + H^\bullet$

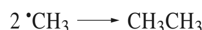

$H^\bullet + (CH_3)_3CCH_3 \longrightarrow H_2 + (CH_3)_3CCH_2^\bullet$

PROPAGATION :


${}^\bullet CH_3 + (CH_3)_3CCH_3 \longrightarrow CH_4 + (CH_3)_3CCH_2^\bullet$


$(CH_3)_3CCH_2^\bullet \longrightarrow (CH_3)_2C{=}CH_2 + {}^\bullet CH_3$

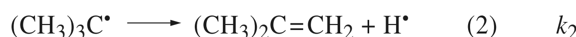
TERMINAISON :

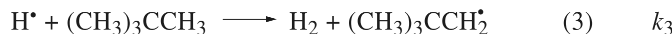

$2\,{}^\bullet CH_3 \longrightarrow CH_3CH_3$

Doc. 29 Mécanisme de la pyrolyse du néopentane.

■ Le mécanisme proposé est le suivant (*doc.* 29) :


$(CH_3)_3CCH_3 \longrightarrow (CH_3)_3C^\bullet + {}^\bullet CH_3 \quad (1) \quad k_1$


$(CH_3)_3C^\bullet \longrightarrow (CH_3)_2C{=}CH_2 + H^\bullet \quad (2) \quad k_2$


$H^\bullet + (CH_3)_3CCH_3 \longrightarrow H_2 + (CH_3)_3CCH_2^\bullet \quad (3) \quad k_3$

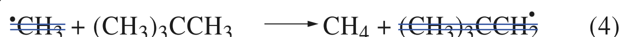

${}^\bullet CH_3 + (CH_3)_3CCH_3 \longrightarrow CH_4 + (CH_3)_3CCH_2^\bullet \quad (4) \quad k_4$


$(CH_3)_3CCH_2^\bullet \longrightarrow (CH_3)_2C{=}CH_2 + {}^\bullet CH_3 \quad (5) \quad k_5$


$2\,{}^\bullet CH_3 \longrightarrow CH_3CH_3 \quad (6) \quad k_6$

6.2.2. Différentes phases du mécanisme

■ Vérifions que cette réaction est bien une réaction en chaîne en mettant en évidence la séquence fermée caractérisant la phase de propagation : les actes (4) et (5) :


$\cancel{{}^\bullet CH_3} + (CH_3)_3CCH_3 \longrightarrow CH_4 + \cancel{(CH_3)_3CCH_2^\bullet} \quad (4)$


$\cancel{(CH_3)_3CCH_2^\bullet} \longrightarrow (CH_3)_2C{=}CH_2 + \cancel{{}^\bullet CH_3} \quad (5)$

constituent la phase de propagation dont le bilan :


$(CH_3)_3CCH_3 \longrightarrow CH_4 + (CH_3)_2CCH_2$

correspond au **bilan principal de la réaction**. Les radicaux **porteurs de chaîne** sont donc ${}^\bullet CH_3$ et $(CH_3)_3CCH_2^\bullet$.

■ L'acte (1) :


$(CH_3)_3CCH_3 \longrightarrow (CH_3)_3C^\bullet + {}^\bullet CH_3$

est un acte d'amorçage car il fournit deux radicaux à partir d'une molécule de réactif. L'un des radicaux, $(CH_3)_3C^\bullet$, n'est pas un radical porteur de chaîne.

■ Le bilan des actes (2) et (3) est la transformation du radical non porteur de chaîne $(CH_3)_3C^\bullet$ en un radical porteur de chaîne, $(CH_3)_3CCH_2^\bullet$ et la production d'une molécule de dihydrogène H_2, produit mineur de la réaction. Ces deux actes forment une phase de **transfert**.

■ L'acte (6) :

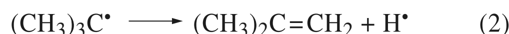

$2\,{}^\bullet CH_3 \longrightarrow CH_3CH_3$

est un acte de rupture car il consomme deux radicaux porteurs de chaîne et interrompt donc la chaîne réactionnelle. Il apparaît une molécule d'éthane, produit mineur de la réaction.

6.2.3. Bilans majeur et mineur ; longueur de chaîne

■ Étudions le déroulement de la réaction à partir d'un acte d'amorçage ; à l'issue de la séquence (1) + (2) + (3) :


$(CH_3)_3CCH_3 \longrightarrow (CH_3)_3C^\bullet + {}^\bullet CH_3 \quad (1)$


$(CH_3)_3C^\bullet \longrightarrow (CH_3)_2C{=}CH_2 + H^\bullet \quad (2)$


$H^\bullet + (CH_3)_3CCH_3 \longrightarrow H_2 + (CH_3)_3CCH_2^\bullet \quad (3)$

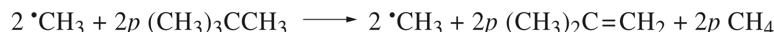
Le bilan est : $2\,(CH_3)_3CCH_3 \longrightarrow (CH_3)_2C{=}CH_2 + H_2 + (CH_3)_3CCH_2^\bullet + {}^\bullet CH_3$

■ Considérons un acte (5) permettant d'obtenir un radical méthyle ; le bilan de (1) + (2) + (3) + (5) est alors :


$2\,(CH_3)_3CCH_3 \longrightarrow 2\,(CH_3)_2C{=}CH_2 + H_2 + 2\,{}^\bullet CH_3$

■ Soit p, le nombre moyen de chaînons d'une des chaînes amorcées pour un radical méthyle.
À partir des deux radicaux produits par la séquence (1) + (2) + (3) + (5), les $2p$ chaînons fournissent $2p$ molécules de méthane et $2p$ molécules de 2-méthylpropène et consomment $2p$ molécules de *néo*pentane.

Bilan :



$$2\,{}^{\bullet}CH_3 + 2p\,(CH_3)_3CCH_3 \longrightarrow 2\,{}^{\bullet}CH_3 + 2p\,(CH_3)_2C{=}CH_2 + 2p\,CH_4$$

■ L'acte (6) :

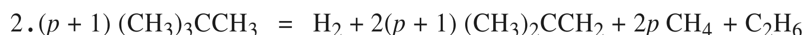


$$2\,{}^{\bullet}CH_3 \longrightarrow CH_3CH_3$$

élimine les porteurs de chaîne.

■ **Conclusion**

La séquence (1) + (2) + (3) + (5) + 2 p [(4) + (5)] + (6) fournit le bilan global :

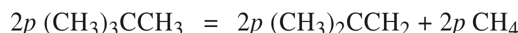


$$2\,.\,(p+1)\,(CH_3)_3CCH_3 \;=\; H_2 + 2(p+1)\,(CH_3)_2CCH_2 + 2p\,CH_4 + C_2H_6$$

Si les chaînes sont longues, c'est-à-dire si p est nettement supérieur à 1, le méthane et le 2-méthylpropène constituent bien les produits principaux de la réaction.

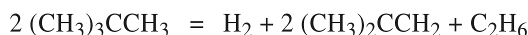
Le bilan global peut alors être scindé en un bilan principal ou majeur et un bilan mineur :

• *Bilan majeur ou principal correspondant à* 2*p* [(4) + (5)] *:*



$$2p\,(CH_3)_3CCH_3 \;=\; 2p\,(CH_3)_2CCH_2 + 2p\,CH_4$$

• *Bilan mineur* (1) + (2) + (3) + (5) + (6) *:*



$$2\,(CH_3)_3CCH_3 \;=\; H_2 + 2\,(CH_3)_2CCH_2 + C_2H_6$$

6.2.4. Établissement de la loi de vitesse à partir du mécanisme

■ Écrivons la vitesse volumique initiale de disparition du *néo*pentane N :

$$v_0 = -\left(\frac{\mathrm{d}[N]}{\mathrm{d}t}\right)_{t=0} = v_1 + v_3 + v_4$$

Exprimons v_1, v_3 et v_4 en tenant compte du fait que pour un acte élémentaire, l'ordre est égal à la molécularité.

$$v_0 = k_1\,.\,[N]_0 + k_3\,.\,[N]_0\,.\,[H^{\bullet}] + k_4\,.\,[N]_0\,.\,[{}^{\bullet}CH_3]$$

Éliminons de cette expression les concentrations des intermédiaires ${}^{\bullet}CH_3$ et $H^{\bullet}$ grâce à l'approximation de l'état quasi stationnaire pour les concentrations des intermédiaires réactionnels $(CH_3)C^{\bullet}$, ${}^{\bullet}CH_3$, $H^{\bullet}$, $(CH_3)_3C\,CH_2^{\bullet}$:

$$\frac{\mathrm{d}[{}^{\bullet}CH_3]}{\mathrm{d}t} = v_1 - v_4 + v_5 - 2\,v_6 \approx 0 \qquad (\alpha)$$

$$\frac{\mathrm{d}[(CH_3)_3C^{\bullet}]}{\mathrm{d}t} = v_1 - v_2 \approx 0 \qquad (\beta)$$

$$\frac{\mathrm{d}[(CH_3)_3CCH_2^{\bullet}]}{\mathrm{d}t} = v_3 + v_4 - v_5 \approx 0 \qquad (\gamma)$$

$$\frac{\mathrm{d}[H^{\bullet}]}{\mathrm{d}t} = v_2 - v_3 \approx 0 \qquad (\delta)$$

$(\beta) + (\delta) \approx 0$ conduit à $v_1 - v_3 \approx 0$. D'où : $v_0 = 2\,v_1 + v_4$.

L'A.E.Q.S. *globale* du système, c'est-à-dire la relation traduisant que la concentration de *tous* les centres actifs est stationnaire, s'obtient en sommant les quatre relations, de (α) à (δ) ; on obtient ainsi :

$$2v_1 - 2v_6 \approx 0$$

D'où :

$$k_1 . [N]_0 = k_6 . [^{\bullet}CH_3]^2 \quad \text{soit} \quad [^{\bullet}CH_3] = \sqrt{\frac{k_1}{k_6}} . [N]_0$$

$$v_0 = -\frac{d[N]}{dt} = 2\,k_1 . [N]_0 + k_4 . \sqrt{\frac{k_1}{k_6}} . [N]_0^{3/2}$$

La loi cinétique obtenue ne correspond pas à la loi expérimentale.

■ Tenons compte du fait que H_2 n'est qu'un produit très minoritaire : la vitesse de formation de H_2 est égale à v_3. Or, d'après l'A.E.Q.S. : $v_1 = v_2 = v_3$.

Le premier terme de v_0 représente donc la vitesse de formation du dihydrogène, terme négligeable par rapport au deuxième qui représente la vitesse de formation du produit principal, CH_4. Nous pouvons donc écrire :

$$v_0 = -\frac{d[N]}{dt}_{t=0} \approx k_4 \sqrt{\frac{k_1}{k_6}} . [N]_0^{3/2}$$

Remarque

L'expression de la vitesse fournie par l'expérience montre donc que, lors du craquage du néopentane, les chaînes sont longues(*).

(*) La composition du système dépend de la longueur des chaînes :
- les produits principaux sont formés au cours de la phase de propagation comprenant les étapes (4) et (5) ;
- le produit mineur H_2 est formé au cours des étapes de transfert (2) et (3) où les radicaux non porteurs de chaîne, $(CH_3)_3C^{\bullet}$ et $H^{\bullet}$, sont transformés en un radical porteur de chaîne $(CH_3)_3CCH_2^{\bullet}$;
- le produit mineur C_2H_6 est formé au cours de l'étape de terminaison.

6.2.5. Calcul de l'énergie d'activation du processus

■ Généralisons la relation mise en évidence sur les exemples précédents.

Soit une réaction complexe caractérisée par une constante apparente de vitesse *k* qui peut être écrite sous la forme :

$$k = \prod_i (k_i)^{\alpha i}$$

L'énergie d'activation du processus global satisfait alors à la relation :

$$E_a = \sum_i \alpha_i \, . \, E_{ai}$$

■ Appliquons ce résultat à la pyrolyse du *néo*pentane :

$$E_a = E_{a4} + \frac{E_{a1} - E_{a6}}{2}$$

L'acte (1) correspondant à la rupture homolytique d'une liaison C–C, son énergie d'activation E_{a1} doit être voisine de D_{C-C}, soit 350 kJ . mol^{-1} ; les tables donnent effectivement :

$$E_{a1} = 344 \text{ kJ . mol}^{-1}$$

L'acte (4) correspond à l'arrachement d'un atome d'hydrogène par un radical méthyle avec rupture d'une liaison C–H et formation d'une autre liaison : E_{a4} est égal à 44 kJ . mol^{-1}.

L'acte (6) correspond à la formation d'une liaison C–C à partir de deux radicaux méthyle ; ce processus se fait sans rupture de liaison et la barrière d'énergie qui s'y oppose est très basse :

$$E_{a6} = 16 \text{ kJ . mol}^{-1}$$

La valeur de E_a qui s'en déduit est :

$$E_a = 44 + (344 - 16)/2 = 208 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

L'accord avec la valeur expérimentale est excellent.

■ Cet exemple met en évidence l'intérêt énergétique des réactions en chaîne. Si la réaction était en séquence ouverte, chaque séquence nécessiterait l'acte (1) avec une barrière énergétique de l'ordre de 350 kJ.mol^{-1}.
Dans le processus réel, l'acte (1) donne naissance à une chaîne dont les étapes de propagation, qui se répètent un grand nombre de fois, ont des barrières énergétiques beaucoup plus faibles : l'énergie d'activation du processus global est fortement abaissée.

6.3 • Caractéristiques d'une réaction en chaîne

Toutes les réactions complexes, c'est-à-dire les réactions qui font intervenir des intermédiaires réactionnels, comportent :

• une phase d'initiation (ou d'amorçage) au cours de laquelle les premiers intermédiaires réactionnels apparaissent ;

• une phase de rupture (ou de terminaison) au cours de laquelle les intermédiaires réactionnels disparaissent en engendrant l'un des produits de la réaction ;

• entre les deux, des étapes de propagation au cours desquelles un intermédiaire réactionnel disparaît en engendrant un autre intermédiaire et des produits de réaction.

Les réactions en chaîne sont caractérisées par une phase de propagation comportant une *séquence fermée* de processus élémentaires.

Les produits principaux de la réaction sont ceux du maillon de la chaîne de propagation ; les produits mineurs, s'ils existent, apparaissent dans les phases de rupture de chaîne ou de transfert.

***Pour s'entraîner :* ex. 14 et 15**

CQFR

Transformation macroscopique et actes élémentaires

• ***Définitions***

• En général, l'équation d'une réaction chimique ne représente pas le déroulement de cette réaction à l'échelle moléculaire.

• On appelle *acte (ou processus, ou réaction) élémentaire* une réaction se déroulant au niveau moléculaire en une seule étape, c'est-à-dire sans formation d'espèces chimiques intermédiaires.

• La transformation chimique macroscopique résulte, en général, de plusieurs actes élémentaires. Établir le mécanisme réactionnel correspondant à une réaction consiste à déterminer les principaux processus élémentaires responsables de la transformation macroscopique.

• ***Propriétés d'un acte élémentaire***

• La molécularité d'un processus élémentaire est égale au nombre d'entités participant à ce processus ; elle est toujours faible : le plus souvent 2, parfois 1, plus rarement 3.

• Par convention, les nombres stœchiométriques de l'équation correspondant à un acte élémentaire traduisent sa molécularité et sont donc toujours des nombres entiers.

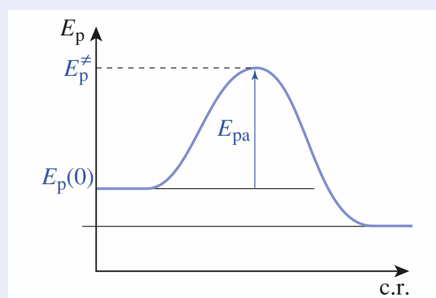
• Les transformations qui accompagnent le choc de deux ou trois entités ne peuvent pas être très complexes , les plus fréquentes sont : cassure d'une liaison ; formation d'une liaison ; cassure d'une liaison et formation simultanée d'une autre liaison.

• Lors d'un processus élémentaire, l'ordre partiel par rapport à chaque réactif est égal à son nombre stœchiométrique ; l'ordre global de ce processus est égal à sa molécularité.

• Lors d'un processus élémentaire, le chemin le plus emprunté est celui qui suit le fond de la vallée et passe par le col ; ce chemin est appelé *chemin réactionnel* du processus élémentaire considéré. L'abscisse curviligne le long du chemin réactionnel est appelée *coordonnée de réaction*, et souvent notée c.r.

L'état correspondant à l'énergie potentielle maximale est appelé *état de transition* du chemin réactionnel. La différence d'énergie potentielle entre l'état initial et l'état de transition est appelée *énergie potentielle d'activation* E_{pa}.

$$E_{pa} = E_p^{\neq} - E_p(0)$$



• L'efficacité d'un choc dépend aussi de l'orientation relative des molécules de réactifs ; cette orientation est d'autant plus importante que les molécules de réactifs ont des structures plus complexes.

Intermédiaires réactionnels

• Les intermédiaires réactionnels sont des espèces qui ne figurent ni parmi les réactifs ni parmi les produits d'une réaction mais sont présents dans le milieu réactionnel pendant le déroulement de la réaction. Ce sont, en général, des espèces peu stables, des *centres actifs* dont la durée de vie moyenne est très brève et la concentration dans le milieu réactionnel est toujours très faible.

• En phase gazeuse, les centres actifs sont le plus souvent des *radicaux* c'est-à-dire des espèces électriquement neutres mais possédant un électron *célibataire*. La formation de radicaux peut être obtenue, soit par photolyse, soit par thermolyse, soit grâce à un initiateur.

• Pour qu'une radiation de fréquence ν puisse agir sur une réaction chimique, il faut qu'elle soit absorbée par l'un des réactifs et que l'énergie $E = h\,.\,\nu$ apportée par le photon soit suffisante : seules les radiations visibles ou ultraviolettes conviennent.

Différents types de mécanismes

Selon la manière dont les actes élémentaires intermédiaires dépendent du premier processus élémentaire, on distingue :

• *le mécanisme par stades (ou en séquence ouverte)* : le passage des réactifs aux produits de la réaction a lieu grâce à une succession de processus élémentaires, renversables ou non, *se déroulant toujours dans le même ordre*. Un centre actif créé au cours de l'une des étapes est consommé dans une étape ultérieure sans jamais être régénéré. L'approximation de l'*étape cinétiquement déterminante* est utilisable pour ce type de mécanisme si les temps caractéristiques des processus successifs ont des ordres de grandeur très différents ;

• *le mécanisme en chaîne (ou en séquence fermée)* : le passage des réactifs aux produits de la réaction a lieu grâce à une succession de processus élémentaires *dont certains peuvent se répéter indépendamment du premier processus.* L'A.E.Q.S. peut généralement être utilisée pour ce type de mécanisme.

Différentes phases d'une réaction en chaîne

• *La phase d'initiation (ou d'amorçage)* comporte l'acte d'amorçage et, éventuellement, des actes de transfert : elle conduit aux centres actifs *porteurs de chaîne* et parfois à des produits mineurs.

• *La phase de propagation* comporte toujours au moins deux actes élémentaires différents faisant intervenir deux centres actifs qui sont alternativement consommés, puis régénérés. Cette séquence réactionnelle est fermée sur elle-même et peut se répéter un grand nombre de fois, indépendamment de l'acte d'initiation : il apparaît ainsi une *chaîne réactionnelle* dont la séquence fermée constitue le *maillon*. Les radicaux qui participent à la *chaîne réactionnelle* sont appelés des radicaux *porteurs de chaîne* ; le bilan de la séquence correspond au bilan principal macroscopique de la réaction.

• *La phase de rupture (ou de terminaison),* au cours de laquelle les centres actifs disparaissent, bloque la propagation de la réaction. Ses produits peuvent constituer des produits mineurs de la réaction.

• ***Énergie d'activation***

Soit une réaction complexe caractérisée par une constante apparente de vitesse *k* qui peut être écrite sous la forme :

$$k = \prod_i (k_i)^{\alpha i}$$

L'énergie d'activation du processus global satisfait alors à la relation :

$$E_a = \sum_i \alpha_i \,.\, E_{ai}$$

Exercices

Applications directes du cours

1 Processus élémentaires ?

1 • Parmi les équations suivantes, quelles sont celles qui ne peuvent sûrement pas représenter un processus élémentaire ? Que peut-on dire des autres ? Justifier la conclusion.

a. $N_2 + 3\,H_2 \longrightarrow 2\,NH_3$
b. $CH_3 + Br \longrightarrow CH_3Br$
c. $CH_3CH_3 + Br \longrightarrow CH_3CH_2 + HBr$
d. $CH_4 + Br \longrightarrow CH_3Br + H$
e. $N + 3\,H \longrightarrow NH_3$
f. $1/2\,N_2 + 3/2\,H_2 \longrightarrow NH_3$
g. $NH_2 + H \longrightarrow NH_3$
h. $2H + 2\,O \longrightarrow H_2O_2$
i. $Br + Br + Br \longrightarrow Br_2 + Br$
j. $CH_3CHO \longrightarrow CH_4 + CO$

2 • Écrire la loi cinétique correspondant aux processus élémentaires identifiés.

2 Formation de radicaux

1 • Écrire la formule développée des molécules de propane, d'éthoxyéthane et de dichlorométhane.

2 • Écrire la formule développée des différents radicaux pouvant se former par rupture homolytique d'une liaison dans chacune de ces molécules. Préciser dans chaque cas la liaison rompue.

3 Influence de la température

1 • Écrire la formule développée de la molécule d'oxyde de diméthyle. En déduire la formule développée des différents radicaux pouvant se former par rupture homolytique d'une liaison dans cette molécule. Préciser dans chaque cas la liaison rompue.

2 • En supposant que ces deux réactions suivent la loi d'Arrhenius avec le même facteur préexponentiel et que l'énergie d'activation soit pratiquement égale à l'énergie de réaction, calculer le rapport des constantes de vitesse à 400 °C.

3 • Sachant que le facteur préexponentiel est de $4\,.\,10^{16}\ s^{-1}$, calculer la constante de vitesse de la réaction la plus rapide à 25 °C et à 400 °C. En déduire les temps de demi-réaction correspondants. Quelle conclusion peut-on en tirer ? **SOS**

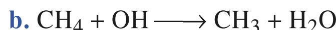
Données :
Énergies de liaison ($kJ\,.\,mol^{-1}$) : C–H : 415 ; C–O : 350.

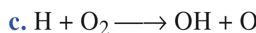
SOS : *Déduire l'ordre de réaction à partir de l'unité de la constante de vitesse.*

4 Diagramme énergétique

Indiquer l'aspect du diagramme donnant les variations de l'énergie potentielle E_p en fonction de la coordonnée de réaction dans les trois cas suivants **SOS** :


a. $CH_3 + CH_3 \longrightarrow C_2H_6$
L'énergie molaire d'activation est de $16\ kJ\,.\,mol^{-1}$.


b. $CH_4 + OH \longrightarrow CH_3 + H_2O$
L'énergie molaire d'activation est de $52\ kJ\,.\,mol^{-1}$.


c. $H + O_2 \longrightarrow OH + O$
L'énergie molaire d'activation est de $70\ kJ\,.\,mol^{-1}$.

Données :
Énergie de liaison ($kJ.\,mol^{-1}$) : C–H : 415 ; C–O : 356 ; C–C : 345 ; O–H : 463 ; O=O dans O_2 : 498.

SOS : *Évaluer l'énergie de réaction à partir des énergies de liaison.*

5 Seuil de fréquence pour une photolyse

1 • Rappeler la formule de Lewis de la molécule de dichlore.

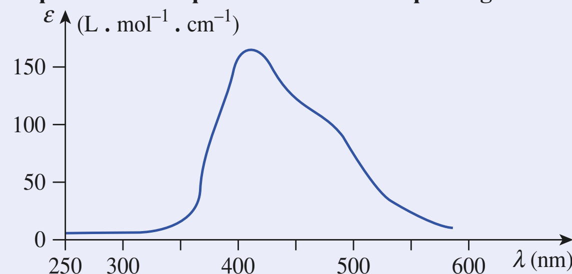
2 • Pour rompre homolytiquement une liaison chimique entre deux atomes A et B, il faut fournir une énergie minimale, appelée énergie de liaison $A–B$ et notée D_{AB}. Quelle relation la fréquence ν d'une radiation doit-elle vérifier pour que l'absorption d'un de ses photons provoque la dissociation de la liaison $A–B$?

3 • Sachant que D_{Cl_2} vaut 2,52 eV, calculer la fréquence, puis la longueur d'onde limite d'une radiation susceptible de dissocier les molécules de dichlore Cl_2. Situer cette radiation par rapport à l'intervalle des radiations visibles. **SOS**

SOS : $1\ eV = 1{,}6\,.\,10^{-19}\ J$.

6 État photostationnaire

1 • Le spectre d'absorption de la vapeur de dibrome est reproduit sur le *document* ci-dessous. En déduire la couleur de la vapeur de dibrome.



2 • Un récipient transparent, contenant uniquement du dibrome, est éclairé par un faisceau de radiations bleues. Quelles sont les réactions élémentaires pouvant se produire dans le mélange réactionnel ? Justifier la réponse.

3 • Comment la concentration en atomes de brome dans le mélange varie-t-elle au cours du temps ? Montrer que le système tend vers un état *stationnaire* de composition constante. Qu'advient-il alors des réactions élémentaires se produisant dans le système ? **SOS**

4 • On double la puissance du faisceau lumineux tout en gardant les mêmes radiations bleues. Que devient la composition du mélange ?

SOS : *Examiner l'effet des variations de la concentration en atomes de brome sur la vitesse de certaines réactions.*

7 Recombinaison de radicaux monoatomiques

Un mélange gazeux de diiode et d'argon est irradié par l'éclair émis par un laser (10^{-9} s) ; les molécules I_2 sont pratiquement toutes dissociées et on étudie la recombinaison des atomes d'iode. On mesure, pour différentes concentrations en argon et en atomes d'iode $I^\bullet$ (*cf.* tableau ci-dessous), la vitesse *initiale* $v_0 = d[I_2]/dt$ (en $\mu mol.L^{-1}.s^{-1}$) :

[Ar] (mmol.L⁻¹) \ $[I^\bullet]_0$ (µmol.L⁻¹)	10,0	20,0	40,0	60,0
1,0	$8,7.10^{-4}$	$3,5.10^{-3}$	$1,4.10^{-2}$	$3,1.10^{-2}$
5,0	$4,3.10^{-3}$	$1,8.10^{-2}$	$7,0.10^{-2}$	$1,6.10^{-1}$
10,0	$8,7.10^{-3}$	$3,5.10^{-2}$	$1,4.10^{-1}$	$3,1.10^{-1}$

1 • Montrer que ces données expérimentales ne sont pas compatibles avec l'hypothèse d'un processus élémentaire bimoléculaire : $2\ I^\bullet \longrightarrow I_2$

2 • Déterminer les ordres partiels initiaux de la réaction de recombinaison des atomes d'iode. Quel est le rôle de l'argon ?

3 • Calculer la constante de vitesse de ce processus élémentaire.

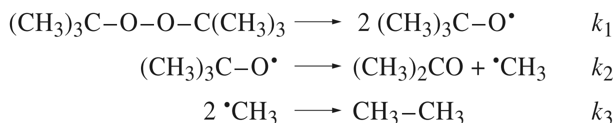
8 Pyrolyse d'un peroxyde

En phase gazeuse, le peroxyde de ditertiobutyle se décompose selon la réaction d'équation :

$$(CH_3)_3C{-}O{-}O{-}C(CH_3)_3 \;=\; CH_3CH_3 + 2\ CH_3COCH_3$$

1 • Écrire la formule développée plane et nommer les produits de cette réaction. Quelle particularité structurale présente la molécule d'un peroxyde ?

2 • Le mécanisme réactionnel suivant a été proposé pour cette réaction :



$$(CH_3)_3C{-}O{-}O{-}C(CH_3)_3 \longrightarrow 2\ (CH_3)_3C{-}O^\bullet \qquad k_1$$
$$(CH_3)_3C{-}O^\bullet \longrightarrow (CH_3)_2CO + {}^\bullet CH_3 \qquad k_2$$
$$2\ {}^\bullet CH_3 \longrightarrow CH_3{-}CH_3 \qquad k_3$$

Cette réaction est-elle une réaction en chaîne ? Si oui, mettre en évidence la phase caractéristique d'un tel processus.

3 • Établir l'expression de la vitesse de disparition du peroxyde et celles des vitesses de formation des produits. Ces vitesses sont-elles égales ?

4 • En utilisant l'approximation des états quasi stationnaires pour les intermédiaires réactionnels, définir et exprimer alors la vitesse de la réaction. Quel est son ordre ?

5 • Justifier le choix du premier acte élémentaire. **SOS**

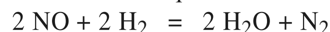
Données :

Énergies de liaison ($kJ.mol^{-1}$) : C–H : 415 ; C–O : 350 ; O–O : 143 ; C–C : 345.

SOS : *Envisager les autres actes élémentaires d'initiation ; comparer leurs énergies d'activation en utilisant les énergies de liaison.*

9 Étape cinétiquement déterminante

On considère la réaction d'équation :



$$2\ NO + 2\ H_2 \;=\; 2\ H_2O + N_2$$

1 • Dire pourquoi cette réaction n'est certainement pas un acte élémentaire.

2 • On admet pour cette réaction le mécanisme suivant :

(1) $2\ NO \;=\; N_2O_2$ équilibre très rapidement établi ; constante d'équilibre K

(2) $N_2O_2 + H_2 \longrightarrow N_2 + H_2O_2$ $\quad k \quad$ réaction difficile

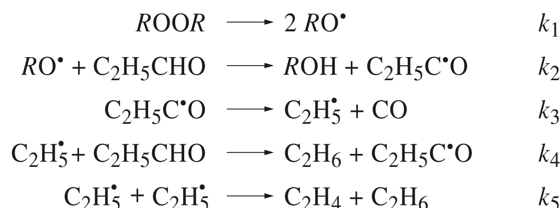
(3) $H_2O_2 + H_2 \longrightarrow 2\ H_2O$ $\quad$ réaction facile.

Déduire de ce mécanisme, l'expression de la vitesse de la réaction globale en fonction des concentrations [NO] et $[H_2]$. **SOS**

SOS : *Exprimer que les concentrations de NO et N_2O_2 sont reliées par la constante d'équilibre K.*

10 Pyrolyse du propanal

Une pyrolyse est une décomposition provoquée par une élévation de température. En présence de peroxydes, le mécanisme de la pyrolyse du propanal est présenté ci-après, k_i étant la constante de vitesse de l'acte élémentaire i.



1 • Déterminer la nature des différentes étapes de cette séquence réactionnelle. Quel est le rôle de la molécule *ROOR* ?

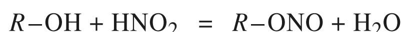
2 • En utilisant une hypothèse que l'on justifiera, établir l'expression de la vitesse de disparition du propanal en fonction des concentrations en peroxyde et en propanal.

3 • Les chaînes réactionnelles sont longues ; en déduire l'équation principale et l'ordre initial de cette réaction. **SOS**

SOS : *Relier la longueur des chaînes aux vitesses de formation des espèces moléculaires.*

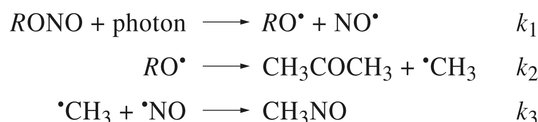
11 Photolyse du nitrite de tertiobutyle

1 • Le nitrite de *tertio*butyle est le produit de la réaction de l'acide nitreux HNO_2 sur le 2-méthylpropan-2-ol selon l'équation :



Écrire la formule développée du nitrite de *tertio*butyle.

2 • Soumis au rayonnement ultraviolet émis par une lampe à mercure, le nitrite de *tertio*butyle se décompose selon le mécanisme suivant :



Vérifier que le mécanisme est bien compatible avec la structure qui a été établie à la question **1**).

3 • La réaction photochimique ci-dessus est-elle une réaction en chaîne ? Justifier.

4 • En utilisant l'A.E.Q.S., établir l'expression de la vitesse de réaction.

12 Étude d'une réaction d'oxydoréduction

À 298 K, on mélange 100 mL de solution aqueuse d'ions cobalt (III) Co^{3+} , de concentration initiale de 1,00 $mmol.L^{-1}$ et 100 mL de solution aqueuse d'ions fer (II) Fe^{2+} , de même concentration initiale.

1 • Écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction, susceptible de se produire entre ces espèces. Cette réaction est quantitative.

2 • On a déterminé la concentration des ions Fe^{2+}, à différentes dates :

t (s)	20	40	60	80	100	120
$[Fe^{2+}]$ ($\mu mol.L^{-1}$)	278	192	147	119	100	86

a. Exprimer la vitesse de réaction si les ordres partiels sont 1 par rapport à chacun des réactifs.

b. Montrer, à l'aide d'une construction graphique appropriée, que les résultats expérimentaux sont en accord avec une cinétique d'ordre global 2. En déduire la valeur de la constante de vitesse *k*. **SOS**

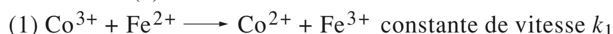
Échelle : abscisse : 1 cm pour 10 s ; ordonnée : 2 cm pour 1 000 $mol^{-1}.L$.

3 • La même expérience est effectuée pour différentes valeurs du pH. On montre que *k* varie selon une loi du type :

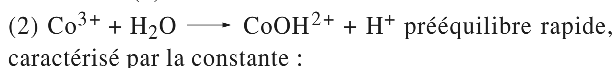
$$k = a + \frac{b}{[H^+]}$$

Pour justifier la variation de *k* avec le pH du milieu, on propose un modèle, où deux mécanismes réactionnels interviennent simultanément.

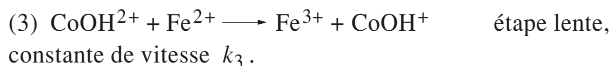
Mécanisme (a) *:*

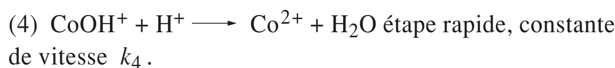


Mécanisme (b) *:*



$$K_2 = \frac{[CoOH^{2+}].[H^+]}{[Co^{3+}]}$$





a. Exprimer la vitesse d'apparition de Fe^{3+} à partir des mécanismes (a) et (b). Montrer que le modèle envisagé rend compte des résultats expérimentaux. **SOS**

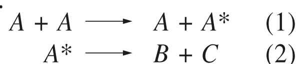
b. Donner les expressions des constantes de vitesse k_1 et k_3 en fonction de *a*, *b* et K_2 .

Données : Les couples rédox mis en jeu sont Fe^{3+} / Fe^{2+} et Co^{3+} / Co^{2+}.

SOS : 2 • *Utiliser une représentation linéarisée.*
3 • *Il s'agit de la vitesse globale d'apparition de* Fe^{3+}.

13 Théorie de Lindeman

Il arrive souvent que des réactions de décomposition en phase gazeuse, à volume constant, suivent des lois cinétiques complexes, mais tendent vers le premier ordre par élévation de pression et vers le deuxième par abaissement.
Lindemann a proposé l'interprétation suivante de ce phénomène.
Soit A le gaz considéré. Au cours d'une collision entre deux molécules de A, de l'énergie est transférée de l'une à l'autre. Cette énergie transférée peut être suffisante pour que la molécule qui la reçoit, désignée par A^*, se trouve de ce fait dans un état instable et se décompose ensuite en molécules B et C, ce qui se représente par les deux réactions élémentaires (1) et (2) :



$$A + A \longrightarrow A + A^* \quad (1)$$
$$A^* \longrightarrow B + C \quad (2)$$

La réaction (1) peut avoir lieu en sens inverse ; il faut donc ajouter au mécanime la réaction (– 1) :



$$A + A^* \longrightarrow A + A \quad (-1)$$

1 • Quel est le bilan de cette séquence de réactions ?

2 • k_1, k_{-1} et k_2 désignant les constantes de vitesse des réactions (1), (– 1) et (2), appliquer l'approximation de l'état stationnaire à A^*.

3 • En déduire la vitesse, $d[B]/dt$ ou $d[C]/dt$, d'apparition des produits B ou C et montrer que, dans l'approximation de l'état stationnaire (et seulement dans ce cas), elle est égale à celle de la disparition de A. **SOS**

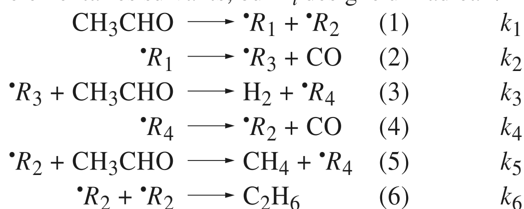
4 • Montrer que, dans ces conditions, la loi cinétique trouvée pour la vitesse de disparition de A tend bien approximativement vers le premier ordre par élévation de la pression et vers le deuxième par abaissement.

5 • Dans les deux cas, relier l'énergie d'activation E_a de la réaction globale ($A = B + C$) à celles, E_1, E_{-1} et E_2 des trois étapes (1), (– 1) et (2). On supposera que la loi d'Arrhenius est vérifiée pour les constantes de vitesse k_1, k_{-1} et k_2 des trois étapes.

SOS : *Relier pression et concentration.*

14 Pyrolyse de l'éthanal

Le mécanisme de cette réaction a été déterminée : il comporte les actes élémentaires suivants, où $^{\bullet}R_i$ désigne un radical :



$$CH_3CHO \longrightarrow {}^{\bullet}R_1 + {}^{\bullet}R_2 \quad (1) \quad k_1$$
$${}^{\bullet}R_1 \longrightarrow {}^{\bullet}R_3 + CO \quad (2) \quad k_2$$
$${}^{\bullet}R_3 + CH_3CHO \longrightarrow H_2 + {}^{\bullet}R_4 \quad (3) \quad k_3$$
$${}^{\bullet}R_4 \longrightarrow {}^{\bullet}R_2 + CO \quad (4) \quad k_4$$
$${}^{\bullet}R_2 + CH_3CHO \longrightarrow CH_4 + {}^{\bullet}R_4 \quad (5) \quad k_5$$
$${}^{\bullet}R_2 + {}^{\bullet}R_2 \longrightarrow C_2H_6 \quad (6) \quad k_6$$

1 • Identifier les radicaux $^{\bullet}R_1$, $^{\bullet}R_2$, $^{\bullet}R_3$ et $^{\bullet}R_4$. **SOS**

2 • Mettre en évidence, dans le mécanisme proposé, la phase caractéristique d'une réaction en chaîne. Quel est son bilan ?

3 • Mettre en évidence les différentes phases du mécanisme réactionnel.

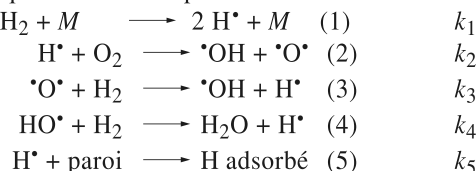
4 • En utilisant l'A.E.Q.S. pour les concentrations des intermédiaires réactionnels, établir l'expression de la vitesse de disparition de l'éthanal. Cette réaction admet-elle un ordre ?

5 • L'expérience montre que les chaînes réactionnelles sont longues. En déduire le bilan principal de la réaction et son ordre. **SOS**

SOS : 1 • *Identifier d'abord* $^{\bullet}R_2$*, puis procéder de proche en proche.*
2 • *Relier la longueur de la chaîne aux vitesses de formation des différents produits de la réaction.*

15 Chaînes ramifiées

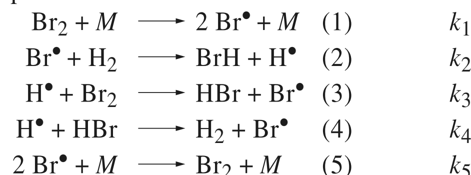
1 • L'un des mécanismes proposés pour la réaction de synthèse thermique de l'eau comporte les actes élémentaires suivants :



$$H_2 + M \longrightarrow 2\,H^{\bullet} + M \quad (1) \quad k_1$$
$$H^{\bullet} + O_2 \longrightarrow {}^{\bullet}OH + {}^{\bullet}O^{\bullet} \quad (2) \quad k_2$$
$${}^{\bullet}O^{\bullet} + H_2 \longrightarrow {}^{\bullet}OH + H^{\bullet} \quad (3) \quad k_3$$
$$HO^{\bullet} + H_2 \longrightarrow H_2O + H^{\bullet} \quad (4) \quad k_4$$
$$H^{\bullet} + \text{paroi} \longrightarrow \text{H adsorbé} \quad (5) \quad k_5$$

a. Établir la structure électronique de l'atome d'oxygène à l'état fondamental. Indiquer la représentation de Lewis correspondante. Justifier l'écriture $^{\bullet}O^{\bullet}$.
b. Quel est le rôle de la paroi dans l'acte (5) ?
c. Cette réaction est-elle une réaction en chaîne ? Si oui, préciser quels sont les actes élémentaires constituant chacune de ses phases caractéristiques.

2 • La synthèse thermique du bromure d'hydrogène peut être effectuée à 300 °C, température à laquelle tous les participants à la réaction sont gazeux. Le mécanisme suivant a été proposé :



$$Br_2 + M \longrightarrow 2\,Br^{\bullet} + M \quad (1) \quad k_1$$
$$Br^{\bullet} + H_2 \longrightarrow BrH + H^{\bullet} \quad (2) \quad k_2$$
$$H^{\bullet} + Br_2 \longrightarrow HBr + Br^{\bullet} \quad (3) \quad k_3$$
$$H^{\bullet} + HBr \longrightarrow H_2 + Br^{\bullet} \quad (4) \quad k_4$$
$$2\,Br^{\bullet} + M \longrightarrow Br_2 + M \quad (5) \quad k_5$$

a. Quel est le rôle de M dans les actes (1) et (5) ?
b. Cette réaction est-elle une réaction en chaîne? Si oui, préciser les actes élémentaires constituant chacune de ses phases caractéristiques.
c. Comment qualifier l'acte (4) ?

3 • En comparant les bilans des phases de propagation des synthèses de H_2O et de HBr, expliquer pourquoi la chaîne est dite *ramifiée* pour H_2O et *droite* pour HBr.

Exercices

Utilisation des acquis

16 *Établissement d'un mécanisme : photolyse de l'iodure d'hydrogène

Éclairé par des radiations de longueur d'onde voisine de 250 nm, l'iodure d'hydrogène en phase gazeuse, se décompose selon une réaction d'équation :



$$2\ HI\ (g) = H_2\ (g) + I_2\ (g)$$

1 • On suppose que la première étape de la réaction est :



$$H{-}I + \text{photon} \longrightarrow H^{\bullet} + I^{\bullet}$$

Cette réaction est-elle plausible sur le plan énergétique ? En appelant Φ_a le nombre de photons absorbés par unité de temps, exprimer la vitesse de cette étape. **SOS**

2 • Une fois formés, les atomes d'hydrogène et d'iode peuvent effectuer des chocs sur les autres entités du mélange : combien de types de chocs *bimoléculaires* peut-on envisager ? Quels sont les plus *probables* ?

3 • Parmi les chocs les plus probables, quels seront les plus *efficaces* ? **SOS**

4 • Les réactions de recombinaison des atomes font intervenir des actes *trimoléculaires*. Pourquoi ? Quelles seront les plus efficaces ?

5 • Proposer un mécanisme réactionnel en utilisant les conclusions précédentes.

6 • Dans le cadre de ce modèle, écrire l'expression de la vitesse de disparition de l'iodure d'hydrogène et celle des vitesses de formation des produits. Ces vitesses sont-elles égales ?

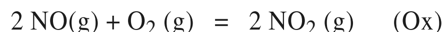
7 • Reprendre la question précédente en utilisant l'approximation des états stationnaires pour les intermédiaires réactionnels ; définir et exprimer alors la vitesse de la réaction.

Données :
Énergies de liaison ($kJ.mol^{-1}$) : HI : 298 ; H_2 : 436 ; I_2 : 151.

SOS : 1 • *La vitesse d'un processus élémentaire photochimique est proportionnelle au nombre de photons absorbés par unité de temps.*
3 • *Les chocs sont d'autant plus efficaces que la barrière d'énergie potentielle est basse.*

17 Oxydation de NO

Si on se place dans des conditions favorables, on peut étudier la cinétique de la réaction (Ox) :

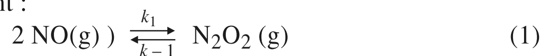


$$2\ NO(g) + O_2\ (g) = 2\ NO_2\ (g) \qquad \text{(Ox)}$$

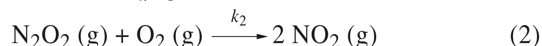
1 • Cette réaction n'est pas élémentaire. Proposer une explication.

2 • Quand des volumes égaux de NO et d'air sont mélangés à la pression atmosphérique, la production de NO_2 est rapide. Cependant, quand NO sort du pot d'échappement d'une voiture à des concentrations massiques de quelques ppm, il réagit très lentement avec l'air.
Que suggère cette observation en terme de loi de vitesse et du mécanisme probable ?

3 • Le mécanisme proposé pour cette réaction est le suivant :



$$2\ NO(g)\ )\ \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}\ N_2O_2\ (g) \qquad (1)$$



$$N_2O_2\ (g) + O_2\ (g) \xrightarrow{k_2} 2\ NO_2\ (g) \qquad (2)$$

L'équilibre (1) est rapidement établi.
Déterminer alors la vitesse d'apparition de NO_2 en fonction des concentrations [NO] et [O_2], de la constante d'équilibre K_1 et de la constante de vitesse k_2.
Cette loi est-elle compatible avec les prévisions de la question **2)** ?
La réaction (Ox) admet-elle un ordre ? Si oui, donner l'ordre global, ainsi que les ordres partiels par rapport aux réactifs et l'expression de la constante de vitesse globale k_{ox}. **SOS**

4 • Le tableau suivant donne les valeurs de la constante de vitesse de la réaction (Ox) à différentes températures :

***T* (K)**	150	180	210	230
k_{ox} ($L^2.mol^{-2}.s^{-1}$)	$1{,}41.10^4$	$1{,}33.10^3$	$2{,}53.10^2$	$1{,}05.10^2$

Déterminer l'énergie d'activation E_a d'activation de cette réaction. Peut-on justifier le signe de E_a compte tenu de l'expression de k_{ox} ? Ce signe est-il compatible avec l'hypothèse d'une réaction élémentaire ? **SOS**

SOS : 3 • *Rechercher l'étape cinétiquement déterminante.*
4 • *Tenir compte de ce que la constante d'équilibre peut varier avec T.*

(D'après Concours ENS.)

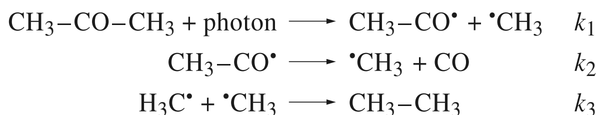
18 *Photolyse de la propanone

Le groupe carbonyle des cétones et des aldéhydes absorbe des radiations électromagnétiques situées dans l'ultraviolet ; il peut en résulter des réactions photochimiques. Ainsi, l'absorption des radiations de longueur d'onde voisine de 300 nm par la propanone en phase gazeuse provoque sa décomposition selon une réaction d'équation :



$$CH_3{-}CO{-}CH_3\ (g) = CH_3{-}CH_3\ (g) + CO\ (g)$$

1 • Le mécanisme réactionnel suivant a été proposé pour cette photolyse :



$$CH_3{-}CO{-}CH_3 + \text{photon} \longrightarrow CH_3{-}CO^{\bullet} + {}^{\bullet}CH_3 \qquad k_1$$
$$CH_3{-}CO^{\bullet} \longrightarrow {}^{\bullet}CH_3 + CO \qquad k_2$$
$$H_3C^{\bullet} + {}^{\bullet}CH_3 \longrightarrow CH_3{-}CH_3 \qquad k_3$$

Cette réaction est-elle une réaction en chaîne ? Si oui, mettre en évidence les caractéristiques d'un tel processus.

2 • Écrire l'expression de la vitesse de disparition de la propanone et celle des vitesses de formation des produits. Ces vitesses sont-elles égales ?

3 • Reprendre la question précédente en utilisant l'approximation des états stationnaires pour les intermédiaires réactionnels ; définir et exprimer alors la vitesse de la réaction. Quel est son ordre ? On appellera Φ_a le nombre de photons absorbés par unité de temps. **SOS**

4 • On définit le *rendement quantique d'une photolyse* comme le rapport du nombre de molécules photolysées par le nombre de quanta absorbés. Le rendement quantique déterminé expérimentalement est de 0,17 ; le mécanisme ci-dessus est-il compatible avec cette valeur ? Sinon quelle modification peut-on proposer ?

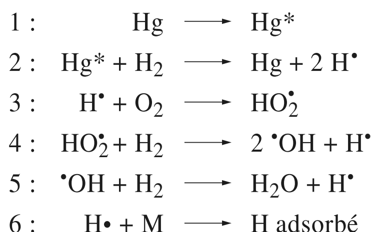
SOS : *La vitesse d'un processus élémentaire photochimique est proportionnelle au nombre de photons absorbés par unité de temps.*

19 *Étude cinétique de la synthèse de l'eau

La réaction de synthèse de l'eau peut être réalisée à 298 K (25 °C) par *photosensibilisation*. Pour cela, on irradie un mélange de dihydrogène (H_2), de dioxygène (O_2) et de vapeur de mercure (Hg), à basse pression, par une radiation ultraviolette de longueur d'onde égale à 254 nm.

La molécule monoatomique de mercure excitée Hg* possède alors une énergie suffisante pour dissocier, lors d'un choc, la molécule de dihydrogène.

La suite des réactions élémentaires est la suivante :



$$1 : \quad Hg \longrightarrow Hg^*$$
$$2 : \quad Hg^* + H_2 \longrightarrow Hg + 2\,H^{\bullet}$$
$$3 : \quad H^{\bullet} + O_2 \longrightarrow HO_2^{\bullet}$$
$$4 : \quad HO_2^{\bullet} + H_2 \longrightarrow 2\,{}^{\bullet}OH + H^{\bullet}$$
$$5 : \quad {}^{\bullet}OH + H_2 \longrightarrow H_2O + H^{\bullet}$$
$$6 : \quad H^{\bullet} + M \longrightarrow H \text{ adsorbé}$$

(*M* représente une molécule de la paroi du réacteur.)

Soit I_0 l'intensité du faisceau lumineux, effectivement utilisée, pour la réaction 1.

On suppose que la réaction 2 s'effectue alors avec une vitesse v_2 donnée par une relation de la forme $v_2 = k_2 . I_0$.

On désigne par k_3, k_4, k_5, les constantes cinétiques des réactions 3, 4, 5 ; et on pose $v_6 = k_6[H^{\bullet}]$.

1 • Quels sont parmi les réactions précédentes celles qui correspondent à une initiation, à une phase de propagation ou à une rupture (ou terminaison) de chaîne ?

2 • Pourquoi dit-on que les réactions 2, 3, 4, 5 sont des réactions bimoléculaires ? Comment peut-on mettre en évidence, expérimentalement, l'influence de la paroi du réacteur sur la vitesse de la réaction de synthèse étudiée ?

3 • Écrire l'équation globale de la réaction de synthèse de l'eau réalisée par la séquence proposée.

4 • En admettant la validité de l'hypothèse d'existence d'états stationnaires pour les divers radicaux formés, exprimer, en particulier en fonction des constantes cinétiques, la vitesse de formation de l'eau lors de cette réaction de photosynthèse.

5 • Peut-on définir un ordre global pour cette réaction de synthèse de l'eau ?

6 • Pour de très faibles pressions en dioxygène, la réaction de synthèse de l'eau possède un ordre apparent. Quel est cet ordre global apparent et quels sont les ordres partiels apparents par rapport aux réactifs dihydrogène et dioxygène ?

7 • a. Tracer l'allure de la courbe donnant la vitesse de formation de l'eau en fonction de la concentration en dioxygène limitée au domaine expérimental.

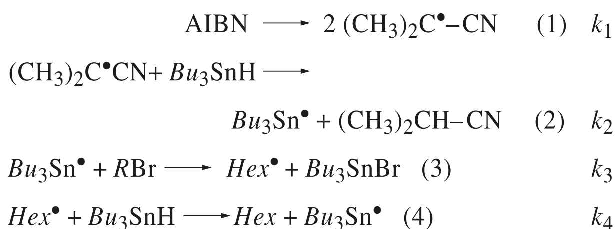
b. Qu'advient-il lorsque la concentration de dioxygène tend vers le rapport $k_6/2\,k_3$?

20 Cyclisation du 6-bromohex-1-ène

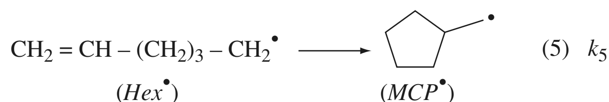
Le 6-bromohex-1-ène (que l'on notera *R*Br) peut réagir en présence de l'hydrure de tributylétain Bu_3SnH et d'un amorceur radicalaire tel que l'azobis-isobutyronitrile (AIBN).

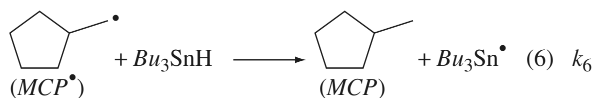
L'hex-1-ène $CH_2{=}CH{-}(CH_2)_3{-}CH_3$ et le radical $CH_2{=}CH{-}(CH_2)_3{-}CH_2^{\bullet}$ seront notés *Hex* et *Hex*$^{\bullet}$.

La réaction se déroule selon le schéma suivant :



$$AIBN \longrightarrow 2\,(CH_3)_2C^{\bullet}{-}CN \qquad (1) \quad k_1$$
$$(CH_3)_2C^{\bullet}CN + Bu_3SnH \longrightarrow Bu_3Sn^{\bullet} + (CH_3)_2CH{-}CN \qquad (2) \quad k_2$$
$$Bu_3Sn^{\bullet} + RBr \longrightarrow Hex^{\bullet} + Bu_3SnBr \qquad (3) \quad k_3$$
$$Hex^{\bullet} + Bu_3SnH \longrightarrow Hex + Bu_3Sn^{\bullet} \qquad (4) \quad k_4$$







1 • Le mécanisme de cyclisation du 6-bromohex-1-ène correspond-il à un mécanisme en chaîne ou bien à un mécanisme par stades ? Justifier.

2 • Définir, puis exprimer la vitesse de formation du méthylcyclopentane (que l'on notera *MCP*). Mêmes questions pour l'hex-1-ène. Justifier l'expression donnée.

4 • À quelle condition peut-on appliquer l'approximation des états quasi stationnaires (A.E.Q.S.) à un composé ? Déterminer les équations obtenues en appliquant l'A.E.Q.S. aux intermédiaires réactionnels $MCP^{\bullet}$ et $Hex^{\bullet}$.

5 • a. En déduire l'expression de $[MCP^{\bullet}]$ en fonction des concentrations $[Hex^{\bullet}]$, et $[Bu_3SnH]$.

b. En supposant que la concentration en Bu_3SnH reste constante au cours de la réaction et que la solution initiale ne contient aucun des produits de la réaction, établir une relation entre $[MCP]$, $[Hex]$ et $[Bu_3SnH]$.

c. Comment, en pratique, réaliser la condition : « concentration en Bu_3SnH constante » ?

6 • On a mesuré, à 60 °C, les valeurs des constantes de vitesse k_4 et k_5 :

$$k_4 = 4{,}43 \,.\, 10^6 \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{s}^{-1} \quad \text{et} \quad k_5 = 8{,}34 \,.\, 10^5 \text{ s}^{-1}$$

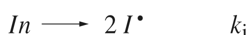
Comment expliquer la différence entre les unités de ces deux constantes de vitesse ?

Déterminer la valeur limite de la concentration en Bu_3SnH, supposée constante, qui doit exister dans la solution pour obtenir plus de 95 % de produit cyclique et moins de 5 % d'hex-1-ène à 60 °C en fin de réaction.

21 **Polymérisation

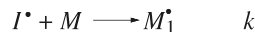
La polymérisation de l'éthylène et de ses dérivés tels que le chlorure de vinyle peut être réalisée par différents processus. Toute polymérisation s'effectue en plusieurs stades et lorsqu'elle est de type radicalaire, on envisage dans certains cas les étapes suivantes :

1 • Dans un premier temps (stade d'initiation), à partir d'une molécule d'initiateur *In*, on forme un radical $I^{\bullet}$ selon :



(k_i étant la constante de vitesse de cette réaction).

Un des radicaux $I^{\bullet}$ formés réagit alors sur une molécule de monomère M pour donner un deuxième radical $M_1^{\bullet}$.



(k étant la constante de vitesse de cette réaction).

En admettant, ce qui est licite au bout d'un certain délai, que la concentration molaire de $M_1^{\bullet}$ est indépendante du temps, exprimer la vitesse d'initiation v_i de $M_1^{\bullet}$ en fonction de k_i et de la concentration en initiateur $[In]$.

2 • Dans un second temps (stade de propagation), le radical $M_1^{\bullet}$ précédemment formé réagit sur une molécule M pour conduire au radical $M_2^{\bullet}$ et la poursuite du processus conduit à un radical $M_j^{\bullet}$:

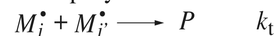






j peut varier de 1 à $+\infty$, la constante de vitesse k_p de chacune des réactions de propagation est la même et la concentration $[M_j^{\bullet}]$ de chaque radical reste constante au cours du temps.

Enfin, dans le stade de terminaison, deux radicaux, *identiques ou différents,* réagissent entre eux pour donner naissance à une molécule de polymère :



(k_t étant la constante de vitesse de la réaction de terminaison).

a. Exprimer la vitesse de formation globale du radical $M_j^{\bullet}$. **SOS**

b. Montrer que la vitesse de disparition globale v de M, dite vitesse de polymérisation, peut se mettre sous la forme : **SOS**

$$v = k_p[M] \,.\, \sqrt{\frac{2\,k_i \,.\, [In]}{k_t}} + v_i$$

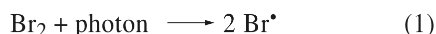
SOS : 2 • a. *Prendre en compte la contribution de l'acte* $M_i^{\bullet} + M_i^{\bullet}$, *puis négliger* $[M_i^{\bullet}]$ *devant* $\left(\sum_{j=1}^{\infty} [M_j^{\bullet}]\right)$.

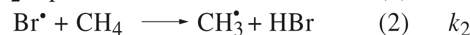
b. *Exprimer l'A.E.Q.S. globale pour le système.*

22 **Bromation photochimique du méthane

On fait réagir photochimiquement du dibrome avec du méthane en phase gazeuse à des températures comprises entre 423 et 483 K. Dans les conditions utilisées, il se forme seulement du bromométhane.

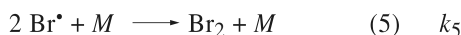
On admet le mécanisme réactionnel suivant :








$CH_3^{\bullet} + HBr \longrightarrow CH_4 + Br^{\bullet}$ (4) k_4


$2\ Br^{\bullet} + M \longrightarrow Br_2 + M$ (5) k_5

1 • L'énergie de dissociation de la molécule de dibrome est de 193 kJ . mol^{-1}. La bromation s'effectue en lumière bleue ($\lambda \approx 470$ nm). Montrer qu'il est raisonnable d'envisager qu'elle est initiée par la réaction (1).

2 • Dans la réaction (5), le symbole M représente une molécule quelconque du mélange en réaction. Expliquer pourquoi on fait intervenir la molécule M dans la combinaison de deux radicaux $Br^{\bullet}$ en une molécule Br_2.

3 • La vitesse v de production des radicaux $Br^{\bullet}$ par dissociation photochimique du dibrome est proportionnelle à l'intensité I de la lumière utilisée pour provoquer la réaction et à la concentration du dibrome : $v = k_1 . I . [Br_2]$.
k_1 est un coefficient indépendant de la température qui dépend en particulier du montage utilisé. On désigne par k_i la constante de vitesse de la réaction élémentaire $i (i = 2, 3, 4, 5)$.

a. Calculer la vitesse de disparition du dibrome : $-\frac{d[Br_2]}{dt}$ en fonction de k_1, I, des constantes k_i et des concentrations des diverses molécules présentes dans le mélange réactionnel. **SOS**

b. Montrer que l'on peut écrire :

$$\frac{dp_{Br_2}}{dt} = -k' . \frac{p_{CH_4} \cdot (p_{Br_2})^{1/2}}{P^{1/2} . \left(1 + \frac{k_4 \cdot p_{HBr}}{k_3 \cdot p_{Br_2}}\right)}$$

où P et p_X désignent, respectivement, à la température de réaction T, la pression totale et la pression partielle du constituant X considéré comme un gaz parfait. Donner l'expression de k' en fonction de I et des constantes de vitesse. **SOS**

4 • La réaction de bromation n'a pas lieu à l'obscurité. Pour la suivre expérimentalement, on interrompt le faisceau lumineux pendant le temps nécessaire à la mesure de la pression partielle du brome par une méthode photométrique. Les réactions étudiées ci-dessous sont réalisées, sauf indication contraire, sous éclairage constant d'intensité I_0. Les pressions sont données en mm de mercure.

a. On réalise, à 453 K, une expérience de bromation définie par les conditions suivantes :
$(p_{CH_4})_0 = 418$ mm Hg ; $(p_{Br_2})_0 = 45{,}4$ mm Hg. Les valeurs de p_{Br_2} sont données dans le tableau suivant :

t (s)	0	31	64	118	182	241	305
p_{Br_2}(mm Hg)	45,40	45,07	44,72	44,15	43,48	42,86	42,18

Déterminer graphiquement la vitesse initiale $\left(-\frac{dp_{Br_2}}{dt}\right)_{t=0}$
Calculer la valeur de k' à 453 K.

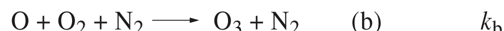
b. On reprend l'expérience précédente en interposant sur le faisceau lumineux un filtre qui réduit son intensité I à la valeur 0,445 I_0. On trouve pour k' la valeur $0{,}54 . 10^{-4}$ s^{-1}. Montrer que ce résultat est en accord avec le schéma réactionnel envisagé.

SOS : *Relier, pour l'étape de photolyse, la vitesse de production de* $Br^{\bullet}$ *et la vitesse de disparition de* Br_2.
Utiliser l'A.E.Q.S. Les participants étant assimilés à des gaz parfaits, relier leur pression partielle p_X *et leur concentration* $[X]$.

23 Couche d'ozone

Le cycle de formation et de destruction de l'ozone dans la haute atmosphère peut être compris sur la base d'un modèle réactionnel reposant sur quatre processus élémentaires simultanés :


$O_2 \longrightarrow O + O$ (a) j_a


$O + O_2 + N_2 \longrightarrow O_3 + N_2$ (b) k_b


$O_3 \longrightarrow O_2 + O$ (c) j_c


$O + O_3 \longrightarrow O_2 + O_2$ (d) k_d

de constantes de vitesses j_a, k_b, j_c, k_d.
On suppose également que l'atmosphère est à l'équilibre dynamique, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de mélange entre altitudes différentes sous l'effet de la convection.
Dans tout le problème, on adoptera impérativement les conventions suivantes pour les concentrations :
n_1 = quantité (nombre d'atomes) d'oxygène par unité de volume (atomes . cm^{-3}) ;
n_2 = quantité (nombre de molécules) de dioxygène par unité de volume (atomes . cm^{-3}) ;
n_3 = quantité (nombre de molécules) d'ozone par unité de volume (atomes . cm^{-3}) ;
n_N = quantité (nombre de molécules) de diazote par unité de volume (atomes . cm^{-3}).

*Remarque : Quelle que soit l'altitude où les mesures sont effectuées (*0 *ou* 15 km*), les expériences donnent les résultats suivants :*
• *les concentrations en atomes de d'oxygène* O *et en molécules d'ozone* O_3 *sont négligeables devant celle de molécules de dioxygène* O_2 *;*
• *la concentration en dioxygène reste indépendante des réactions chimiques qui interviennent ;*
• *le rapport des concentrations en dioxygène* O_2 *et diazote* N_2 *reste égal à* 0,25*, rapport indépendant des réactions chimiques qui interviennent.*

1 • a. Situer l'oxygène et l'azote dans le tableau périodique.

b. Donner la formule de Lewis du dioxygène.

2 • Quelle est la concentration de dioxygène dans l'atmosphère au niveau de la mer à 300 K ?

3 • Est-il fréquent de rencontrer des réactions trimoléculaires telles que (b) ? Pourquoi ?

4 • Établir les lois de vitesses donnant l'évolution des dérivées de n_1, n_2, n_3 par rapport au temps, à une altitude donnée (15 km), en fonction des concentrations et des constantes de vitesse.

Par la suite, tous les calculs seront effectués pour le système chimique envisagé à cette altitude.

5 • Quel est le rôle du diazote dans la réaction (b) ?

6 • a. Ce modèle cinétique complexe ne peut être résolu de façon exacte que par des méthodes d'intégration numériques. À partir des observations atmosphériques et des mesures effectuées en laboratoire, il est cependant possible d'introduire une série d'approximations qui permettent d'arriver à un résultat significatif. Que peut-on dire des ordres de grandeur des variables n_1, n_2, n_3 ?

b. Par ailleurs, les expériences de laboratoire indiquent que :
• les contributions des réactions (a) et (d) à la loi de vitesse donnant l'évolution de l'oxygène atomique peuvent être négligées en première approximation devant celles des réactions (b) et (c), c'est-à-dire que : $j_a . n_2 \ll j_c . n_3$ et $k_d . n_3 \ll k_b . n_2 . n_N$;
• la concentration d'oxygène atomique atteint sa valeur d'équilibre quasi instantanément.
En déduire l'expression de n_1 en fonction de j_c, n_3, k_d et n_2.

c. Montrer que le fait d'éliminer les réactions (a) et (d) conduirait à des résultats erronés. Pour s'en rendre compte, établir le bilan chimique et montrer que les réactions (a) et (d) doivent être conservées.

7 • a. On considère maintenant le système complet avec les quatre actes élémentaires. Écrire la relation donnant la somme des variations des concentrations des composants mineurs, n_1 et n_3, en fonction du temps.
n_1 atteint sa valeur d'équilibre quasi instantanément ; en déduire une expression simple de la loi d'évolution de la concentration d'ozone n_3 en fonction du temps.
Montrer qu'elle tend vers une valeur limite dont on donnera l'expression en fonction de j_a, k_b, j_c, k_d et n_2 ; on supposera que la concentration d'ozone est nulle au temps $t = 0$.

b. À l'aide des valeurs du tableau ci-dessous, calculer la valeur limite de la concentration en ozone à 15 km d'altitude.

Les valeurs numériques de cette table ne sont pas les valeurs exactes, mais des valeurs approchées destinées à permettre les évaluations numériques sans calculette.

altitude (km)	15
n_2 (atomes . cm^{-3})	$1,0.10^{18}$
j_a (s^{-1})	$1,0.10^{-15}$
j_c (s^{-1})	$4,0.10^{-4}$
k_b (cm^6 . moléc^{-2} . s^{-1})	$1,0.10^{-32}$
k_b (cm^3 . moléc^{-1} . s^{-1})	$1,0.10^{-13}$

Données :
Constante du gaz parfait : $R = \mathcal{N}_A . k = 8,314$ J . K^{-1} . mol^{-1}.
Constante de Planck :
$h = 6,626\,0755 . 10^{-34}$ J . s $\approx 6,63 . 10^{-34}$ J . s.
Constante d'Avogadro : $\mathcal{N}_A = 6,02 . 10^{23}$ mol^{-1}.
Solution de l'équation différentielle, avec la condition initiale $x = 0$ à $t = 0$:

$$\frac{dx}{dt} = B - A . x^2 \; ; \; x = . \sqrt{\frac{B}{A}} . \frac{1 - \exp(-2\sqrt{A . B} . t)}{1 + \exp(-2\sqrt{A . B} . t)}$$

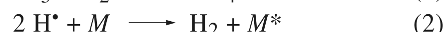
(D'après Concours Mines Ponts.)

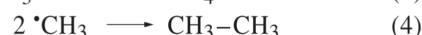
Exercices en relation avec les travaux pratiques

24 **Expérience de Paneth

Un courant de dihydrogène de vitesse $c = 14$ m . s^{-1} est utilisé pour entraîner des vapeurs de plombtétraméthyle $Pb(CH_3)_4$. Le mélange circule dans un tube de verre étroit, horizontal où il est décomposé par chauffage en un point déterminé A : le plomb forme un dépôt métallique sur la paroi du tube tandis que les radicaux méthyle formés, $^{\bullet}CH_3$, sont entraînés par le courant gazeux.

1 • Les radicaux formés $^{\bullet}CH_3$ réagissent alors avec le dihydrogène selon :

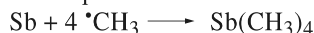

$^{\bullet}CH_3 + H_2 \longrightarrow CH_4 + H^{\bullet}$ (1)

$2\,H^{\bullet} + M \longrightarrow H_2 + M^*$ (2)

$^{\bullet}CH_3 + H^{\bullet} \longrightarrow CH_4$ (3)

$2\,^{\bullet}CH_3 \longrightarrow CH_3{-}CH_3$ (4)

mais, de toutes les réactions où interviennent les radicaux méthyle, seule la réaction (1) se fait avec une vitesse appréciable. Pourquoi ?
De plus, elle se comporte comme une réaction d'ordre 1. Par rapport à quel réactif et pourquoi ?

2 • Donc seule la réaction (1) est à considérer. Exprimer la concentration en radicaux méthyle $^{\bullet}CH_3$ en fonction de t et de k_1. Quelle relation existe-t-il entre k_1, $[^{\bullet}CH_3]$ et la distance AM parcourue à l'intérieur du tube ?

3 • On effectue deux expériences successives : dans chacune d'elles, on dispose en aval du four placé en A, un dépôt d'antimoine métallique et l'on mesure le temps pour que ce dépôt disparaisse par réaction des radicaux sur lui selon la réaction d'équation :



$$Sb + 4\ ^{\bullet}CH_3 \longrightarrow Sb(CH_3)_4$$

Dans la première expérience, le « miroir » d'antimoine est à 22 cm du four et disparaît au bout de 45 s.

Dans la seconde expérience, un miroir, identique au précédent, est à 37 cm du four. Il disparaît au bout de 150 s. En déduire la constante de vitesse de la réaction (1). **SOS**

SOS : *Il faut admettre que le temps nécessaire à la disparition du dépôt d'antimoine est proportionnel à la concentration en radicaux méthyle au niveau de ce dépôt.*

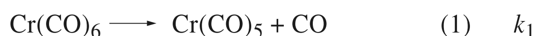
25 Réactivité de $Cr(CO)_6$

En solution, $Cr(CO)_6$ conduit au complexe bimétallique $Cr_2(CO)_{11}$ selon la réaction d'équation :

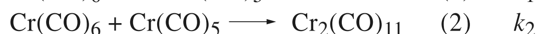


$$2\ Cr(CO)_6 = Cr_2(CO)_{11} + CO$$

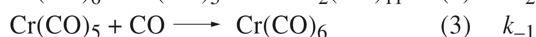
Le mécanisme proposé est composé des étapes élémentaires suivantes :



$$Cr(CO)_6 \longrightarrow Cr(CO)_5 + CO \quad (1) \quad k_1$$



$$Cr(CO)_6 + Cr(CO)_5 \longrightarrow Cr_2(CO)_{11} \quad (2) \quad k_2$$



$$Cr(CO)_5 + CO \longrightarrow Cr(CO)_6 \quad (3) \quad k_{-1}$$

Deux cas de figure sont examinés. Dans le cas 1, on suppose que la réaction a lieu quelles que soient les conditions. Dans le cas 2, on suppose que l'étape élémentaire (1) ne peut avoir lieu qu'en présence d'une forte irradiation lumineuse. Dans les deux cas, la réaction s'effectue en solution et on suppose que CO reste dissous dans la solution.

Cas 1

1 • Définir la vitesse de réaction. Donner son expression en fonction des constantes k_i et des concentrations des réactifs et/ou des produits figurant dans le bilan de la réaction. La réaction admet-elle un ordre ? Si oui, lequel ?

2 • Si l'on part d'une solution contenant uniquement $Cr(CO)_6$, que peut-on dire de la loi cinétique en début de réaction ?

Cas 2

Pour provoquer la réaction, on envoie une impulsion laser intense et de faible durée dans le milieu réactionnel. Puis, on effectue un suivi de la réaction à l'obscurité. On considèrera l'instant $t = 0$ à la fin de l'impulsion laser.

3 • Donner l'expression de la vitesse de disparition v_d de $Cr(CO)_5$ après $t = 0$.

4 • Dans cette question, la solution initiale contient uniquement $Cr(CO)_6$. Le tableau suivant donne les concentrations des espèces $Cr(CO)_6$, $Cr(CO)_5$ et CO avant l'impulsion laser et en fin d'impulsion.

espèce	$Cr(CO)_6$	$Cr(CO)_5$	CO
avant impulsion	c_0	0	0
en fin d'impulsion ($t = 0$)	$c_0 . (1 - x_0)$	$c_0 . x_0$	$c_0 . x_0$

On effectue plusieurs suivis cinétiques à des concentrations c_0 différentes. Dans les conditions expérimentales utilisées, la cinétique de disparition de $Cr(CO)_5$ suit une loi de pseudo premier ordre, de constante apparente k'.

c_0 (10^{-2} mol . L^{-1})	0,3	0,4	0,6	0,8	1,2	1,4
k' (10^7 s^{-1})	1,0	1,3	2,1	3,1	4,2	5,0

a. En supposant que k_2 et k_{-1} sont du même ordre de grandeur, quelle hypothèse sur x_0 doit-on faire pour avoir une telle loi cinétique ?

b. Écrire, dans ces conditions, l'expression de v_d.

c. Déterminer la valeur de k_2. Calculer la demi-vie $t_{1/2}$ de l'espèce $Cr(CO)_5$ pour la solution correspondant à $c_0 = 0{,}3 . 10^{-2}$ mol . L^{-1}

5 • Dans cette question, la concentration initiale en $Cr(CO)_6$ est $c_0 = 0{,}3 . 10^{-2}$ mol . L^{-1} et la solution est préalablement saturée en CO. La concentration de CO correspondant à la saturation est $c = 1{,}2 . 10^{-2}$ mol . L^{-1}.

a. En supposant que l'hypothèse sur x_0 de la question **4)** est toujours vérifiée, montrer que v_d peut s'exprimer selon une loi de pseudo premier ordre de constante apparente k''.

b. La « demi-vie » de l'espèce $Cr(CO)_5$ est de $13 . 10^{-9}$ s. À partir des résultats de la question **4)**, déduire la valeur de la constante k_{-1}.

(D'après Concours ENS.)

26 **Réaction photosensibilisée

Le spectre de la lumière émise par une lampe à vapeur de mercure est un spectre de raies ; l'une des plus intenses correspond à une longueur d'onde de 254 nm, souvent utilisée en photochimie.

On effectue diverses expériences avec des mélanges équimolaires de monoxyde de carbone et de dihydrogène maintenus à la température ordinaire :

α. à l'abri de la lumière, le mélange n'est le siège d'aucune réaction ;

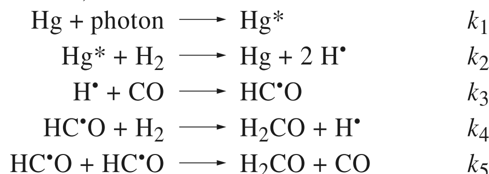
β. il en est de même lorsque le mélange est éclairé par la radiation de longueur d'onde 254 nm (cette radiation n'est d'ailleurs absorbée ni par H_2 ni par CO) ;

γ. la vapeur de mercure absorbe fortement cette radiation ;

δ. le mélange auquel on a ajouté des traces de vapeur de mercure absorbe la radiation ; il est alors le siège d'une réaction chimique qui fournit du méthanal.

1 • Écrire l'équation de la réaction observée. Interpréter les différentes observations et expliquer la dénomination de *réaction photosensibilisée* donnée à cette réaction.

2 • Le mécanisme comporte les actes élémentaires suivants (le symbole Hg* représente un atome de mercure dans un état excité) :



$$\text{Hg} + \text{photon} \longrightarrow \text{Hg}^* \qquad k_1$$
$$\text{Hg}^* + H_2 \longrightarrow \text{Hg} + 2\,\text{H}^\bullet \qquad k_2$$
$$\text{H}^\bullet + \text{CO} \longrightarrow \text{HC}^\bullet\text{O} \qquad k_3$$
$$\text{HC}^\bullet\text{O} + H_2 \longrightarrow H_2\text{CO} + \text{H}^\bullet \qquad k_4$$
$$\text{HC}^\bullet\text{O} + \text{HC}^\bullet\text{O} \longrightarrow H_2\text{CO} + \text{CO} \qquad k_5$$

Cette réaction est-elle une réaction en chaîne ? Si oui, mettre en évidence les phases caractéristiques d'un tel processus.

3 • L'analyse du mélange, une fois la réaction terminée, met en évidence des traces de glyoxal (dont le nom systématique est éthanedial). Ce résultat est-il compatible avec le mécanisme proposé ?

4 • Écrire l'expression de la vitesse de disparition du dihydrogène et celle de la vitesse de formation du méthanal. Ces vitesses sont-elles égales ?

5 • Reprendre la question précédente en utilisant l'approximation des états stationnaires pour les intermédiaires réactionnels ; définir et exprimer alors la vitesse de la réaction. Quel est son ordre ? On appelera Φ_a le nombre de photons absorbés par unité de temps. **SOS**

SOS : *La vitesse d'un processus élémentaire photochimique est proportionnelle au nombre de photons absorbés par unité de temps.*

27 Étude d'une flamme

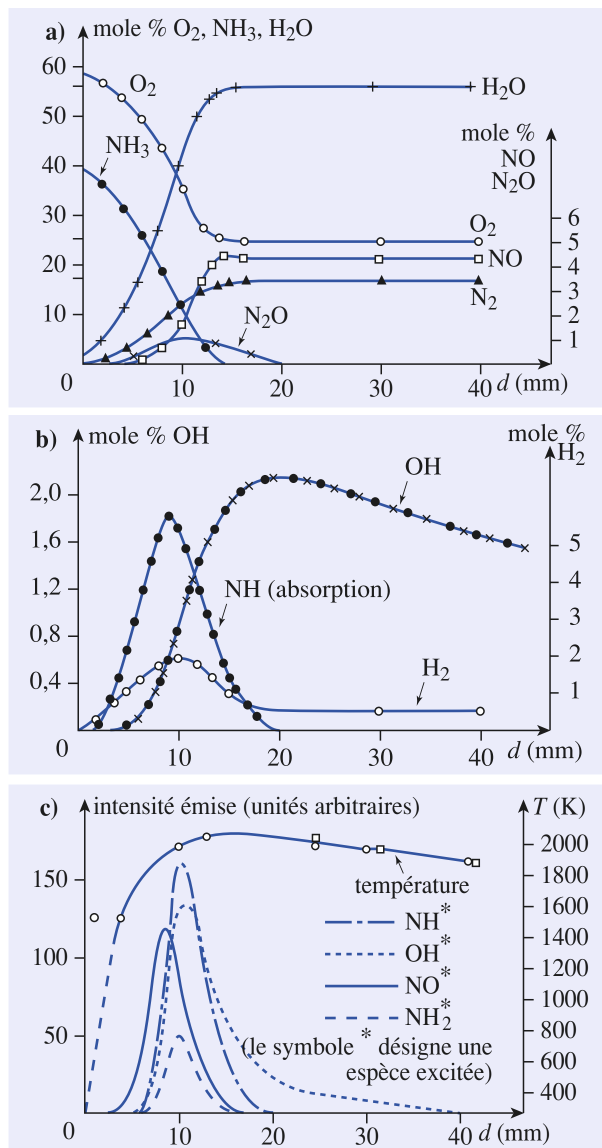
Un mélange d'ammoniac et de dioxygène (à 40 % de NH_3) sous une pression de 27 mbar, est envoyé dans un brûleur cylindrique de 8 cm de diamètre. Les concentrations en molécules diverses, à différentes distances de l'orifice du brûleur, sont mesurées en effectuant une analyse, par spectrométrie de masse, d'échantillons prélevés à l'aide d'une sonde. Les concentrations des entités OH et NH dans leur état fondamental sont connues par spectroscopie d'absorption ; celles des entités NO , NH_2 , NH et OH excitées, par spectroscopie d'émission.

Les résultats sont rassemblés dans trois diagrammes ci-contre.

1 • Quelle est la composition du mélange réactionnel à 40 mm de l'orifice du brûleur ? Quelle est l'équation de la réaction principale ?

2 • Quels sont les intermédiaires réactionnels mis en évidence au cours de l'expérience ? Dans quelle zone les principales réactions élémentaires se produisent-elles ?

3 • Quels sont les phénomènes qui sont à l'origine de la lumière émise par la flamme ?



Profils de concentrations et de température dans une flamme ($NH_3 + O_2$).

a. *et* **b.** *Pourcentages molaires de différentes espèces chimiques en fonction de d, distance à l'orifice du brûleur ; la composition est déterminée :*

a. *par spectrométrie de masse ;*

b. *par spectroscopie d'absorption.*

c. - - - *Température en fonction de d.*

—— *Intensité lumineuse émise par les molécules excitées en fonction de d.*

6 Stéréochimie des molécules organiques

OBJECTIFS

- Connaître les représentations de Cram et de Newman des molécules, et la représentation perspective du cyclohexane.
- Savoir définir, reconnaître et représenter des stéréoisomères de conformation.
- Savoir faire l'analyse conformationnelle, d'un point de vue énergétique, de quelques molécules simples. Reconnaître les conformères.
- Savoir définir et reconnaître des stéréoisomères de configuration, distinguer des énantiomères ou des diastéréoisomères ; savoir les représenter et les nommer.

PRÉREQUIS

- Nom et formule des principales fonctions étudiées dans l'enseignement secondaire (*cf. annexe* 6). Écriture topologique.
- Notion de liaison covalente (*cf. chap.* 2).
- Représentation de Lewis des molécules ; charges formelles (*cf. chap.* 2).
- Géométrie par la méthode V.S.E.P.R. (*cf. chap. 2*).
- Stéréochimie *Z* et *E* (*cf.* 1re *S*).

INTRODUCTION

Les propriétés des substances dépendent de l'arrangement spatial de leurs atomes.
Il est donc nécessaire de préciser un langage et des représentations de ces structures dans l'espace : c'est le « but » de la Stéréochimie statique.
La préparation de substances biologiquement actives demande souvent d'obtenir un isomère possédant une structure spatiale bien déterminée parmi un très grand nombre d'isomères possibles (l'érythromicine, antibiotique préparé en 1978, possède 1022 isomères !).
L'étude du déroulement des réactions dans l'espace est l'objet de la Stéréochimie dynamique ; elle permet de sélectionner les réactions conduisant à un seul isomère. Elle sera développée lors de l'étude des réactions concernées.

1 Représentation des molécules

Ce qui suit s'applique aussi bien à des molécules qu'à des ions. Le terme *structure*, plus général, englobe toutes ces possibilités.

1.1 • Formule brute

La formule brute d'un composé indique la nature et le nombre des divers atomes constituant la molécule.

Ainsi, C_2H_6 est la formule brute de l'éthane : la molécule est constituée de deux atomes de carbone et de six atomes d'hydrogène.

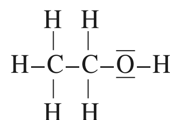
1.2 • Formule de constitution ou formule développée plane

1.2.1. Définitions

■ La constitution d'un composé de formule brute donnée indique la nature et l'enchaînement des liaisons qui relient les atomes entre eux.

La formule de constitution (ou formule développée plane) d'une structure précise les enchaînements des atomes par des tirets figurant les liaisons covalentes.

La formule de constitution de l'éthanol est ainsi :



Lorsque c'est utile, les doublets d'électrons de valence non engagés dans les liaisons (ou doublets libres) sont également représentés. La représentation de la molécule est alors appelée *formule* ou *représentation* de Lewis.

■ Cette formule peut être simplifiée en *formule semi-développée*, en ne mentionnant que les liaisons intéressantes.

Exemple : H_3C-CH_2-O-H pour la molécule d'éthanol.

1.2.2. Représentation schématique simplifiée ou écriture topologique des molécules

Seules les liaisons carbone-carbone sont représentées par des lignes brisées, chaque extrémité de segment représente un atome de carbone (*doc.* 1) ; la multiplicité des liaisons est précisée ; les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone ne sont généralement pas représentés (ils sont en nombre tel que la tétravalence du carbone est assurée). Les atomes, autres que ceux de carbone ou d'hydrogène (appelés **hétéroatomes**), sont indiqués. Les atomes d'hydrogène sont souvent représentés lorsqu'ils sont liés à un hétéroatome.

Doc. 1 Formule semi-développée et formule topologique de quelques molécules. ▼

formule semi-développée	$H_3C-CH_2-CH_3$	H_2C, CH_2, CH_2, CH_2, CH_2, H_2C (cycle)	$H_2C=C(CH_3)-C(H)=CH_2$	$H_3C-CH_2-O-CH_2-CH_3$	H_3C-CH_2-O-H
formule topologique				O	OH
nom	propane	cyclohexane	2-méthylbuta-1,3-diène	éthoxyéthane	éthanol

formule semi-développée	$H_3C-CH_2-CH_2-C(=O)-H$	$H_3C-C(=O)-CH_3$	$H_3C(CH_2)_3-C(=O)-OH$	$H_3C(CH_2)_4-C(=O)-NH_2$	$HC=CH-CH=CH-CH=CH$ (cycle)
formule topologique	O	O	O, OH	O, NH_2	
nom	butanal	propanone	acide pentanoïque	hexanamide	benzène

Pour s'entraîner : ex. 1, 2 et 3

Doc. 1 (suite). 

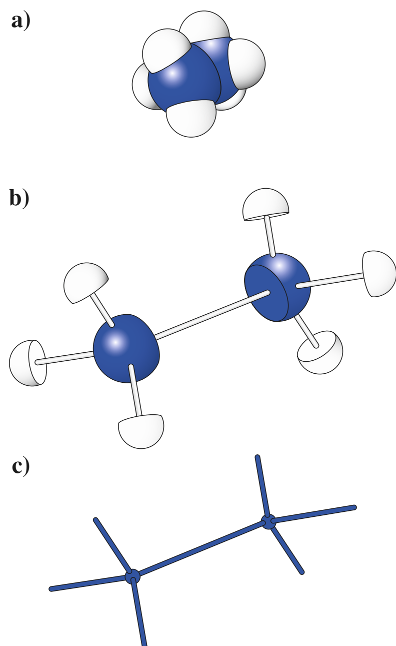
1.3 • Structures spatiales

La nécessité de tenir compte du caractère tridimensionnel de l'arrangement des atomes d'une structure est apparue vers 1870. Le Bel et Van't Hoff proposèrent le modèle du carbone tétraédrique en 1874.

1.3.1. Modèles moléculaires

Trois types principaux de modèles moléculaires permettent une représentation facile des molécules (*doc.* 2) :

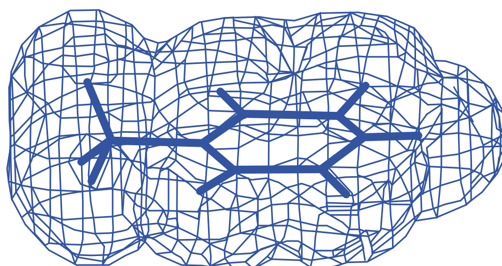
- dans un *modèle compact*, les dimensions relatives des atomes sont respectées ;
- dans un *modèle éclaté*, les particules (atomes ou ions) sont petites par rapport aux distances internucléaires ;
- dans un *modèle de Dreiding*, des tiges représentent les liaisons CC, CH, ….

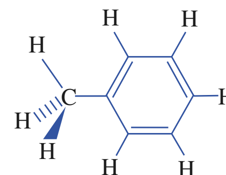


Doc. 2 Modèles moléculaires représentatifs de la molécule d'éthane :
a) modèle compact ;
b) modèle éclaté ;
c) modèle de Dreiding.

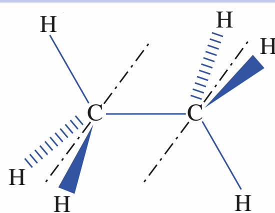
1.3.2. Représentations au micro-ordinateur

Des logiciels permettent de visualiser en trois dimensions des molécules de plus en plus complexes. Ces représentations (*doc.* 3) permettent, par exemple, de prévoir l'adaptation d'une molécule de médicament à la structure de la cible qu'elle doit atteindre pour réagir. Ces logiciels peuvent en outre calculer l'énergie de la structure telle qu'elle est représentée.





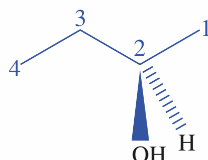
Doc. 3 Représentation de la molécule de toluène $C_6H_5-CH_3$. Le « grillage » autour du squelette correspond à des points d'isodensité électronique et traduit la forme de la molécule et son encombrement.



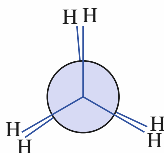
Doc. 4 Représentation de Cram de la molécule d'éthane. Les liaisons en avant et en arrière du plan de la figure se situent au voisinage de la bissectrice de l'angle entre les liaisons situées dans le plan de la figure et dans l'espace extérieur à cet angle.

(*) Recommandation actuelle. On pourra encore rencontrer un triangle allongé hachuré ou un trait discontinu.

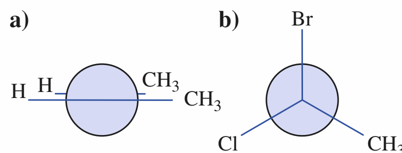




Doc. 5 Formule topologique d'une molécule de butan-2-ol indiquant la position spatiale des groupes –OH et –H portés par l'atome de carbone n° 2. (Ici, l'atome H peut être omis, car la précision sur la position « en avant » du groupe –OH suffit).



Doc. 7 Représentation de Newman de la molécule d'éthane lorsque les liaisons se superposent (conformation éclipsée).



Doc. 8 Projections de Newman :
a) (Z)–but-2-ène ;
b) 1-bromo-1-chloroéthane (en arrière, l'atome d'hydrogène).

2 Représentation plane des structures spatiales

2.1 • Représentation de Cram ou représentation conventionnelle

Les conventions de représentation des liaisons par rapport au plan de la figure sont les suivantes :

Un trait plein représente une liaison entre deux atomes situés dans le plan de la figure. Les angles entre les liaisons ainsi représentées doivent être respectés.

Un triangle allongé plein représente une liaison entre un atome situé dans le plan de la figure (à la pointe du triangle) et un atome situé en avant de ce plan (à la base du triangle), donc une liaison dirigée du plan de la figure vers l'observateur.

Une ligne de traits parallèles rapprochés représente une liaison entre un atome dans le plan de la figure et un atome situé en arrière du plan de la figure(*)

Le *document* 4 donne cette représentation pour la molécule d'éthane. Cette convention s'applique aussi aux formules topologiques (*doc*. 5).

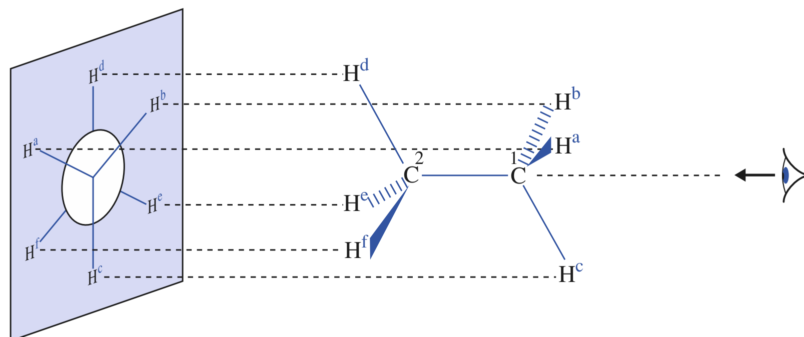
2.2 • Représentation en projection de Newman

• La molécule est regardée dans l'axe de la liaison entre deux atomes voisins (*doc*. 6).

• L'atome de devant est représenté par un point ; l'atome de derrière est masqué par celui de devant et est représenté par un cercle.

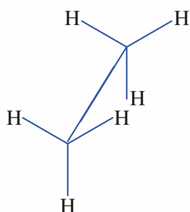
• Les liaisons issues des deux atomes sont projetées sur un plan perpendiculaire à l'axe de la liaison étudiée : les liaisons de l'atome le plus éloigné sont représentées par des segments radiaux qui s'arrêtent à la périphérie du cercle ; celles de l'atome le plus proche de l'observateur sont figurées par des segments issus du centre du cercle.

Les liaisons établies par un atome de carbone tétragonal donnent, par projection, trois segments à 120° les uns des autres. Le *document* 6 montre cette projection pour la molécule d'éthane. Dans le cas où de telles liaisons se superposent dans cette projection, elles sont, par convention, écartées d'un petit angle (*doc*. 7). Cette représentation s'applique aussi à un dérivé éthylénique ou aux liaisons issues d'un seul atome (*doc*. 8 a *et* 8 b).

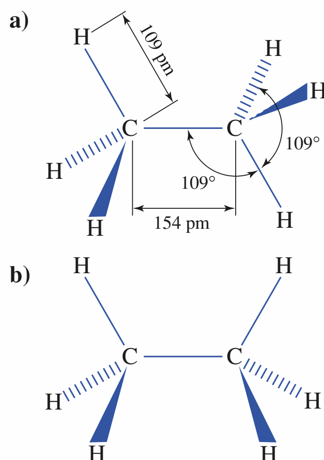


Doc. 6 Projection de Newman de la molécule d'éthane.

Pour s'entraîner : ex. 4 et 5



Doc. 9 Représentation perspective de la molécule d'éthane.



Doc. 10 Deux conformations de la molécule d'éthane :
a) décalée ;
b) éclipsée.

(*) La densité électronique du doublet électronique constituant la liaison simple C—C (dit doublet σ) est de symétrie de révolution autour de l'axe de la liaison. Celle-ci n'est pas affectée par la rotation.

(**) L'énergie potentielle considérée est celle qui résulte, à l'échelle de la molécule, des interactions intramoléculaires. Cette énergie est obtenue par des calculs de mécanique quantique pour les molécules les plus simples. Des mesures de spectroscopie, de thermodynamique ou de cinétique permettent d'évaluer des barrières d'énergie. Pour des raisons de comparaisons, ces données sont exprimées en $J.mol^{-1}$ par multiplication des énergies à l'échelle de la molécule, en joule, par la constante d'Avogadro, en mol^{-1}.

2.3 • Représentation perspective

Il s'agit de perspective cavalière, dont le point de fuite est à l'infini. Des liaisons parallèles dans la structure sont représentées par des segments parallèles (*doc.* 9). Cette représentation est essentiellement utilisée pour le cyclohexane et ses dérivés (*cf.* § 3.3).

3 Conformations

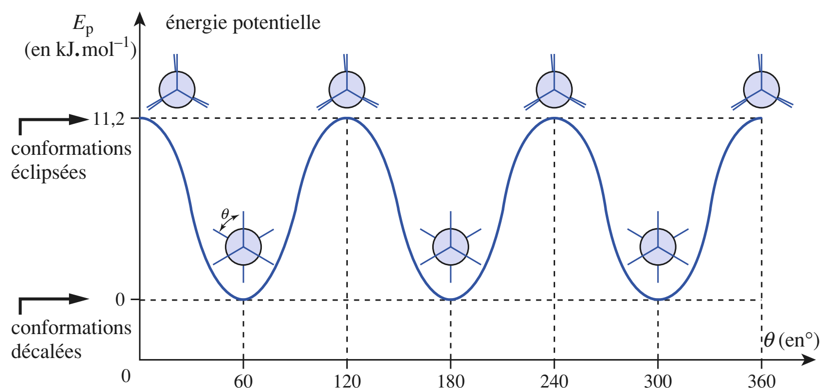
3.1 • La molécule d'éthane

3.1.1. Géométrie

■ Les deux structures de l'éthane présentées au *document* 10 se déduisent l'une de l'autre par rotation autour de l'axe de la liaison carbone-carbone. L'expérience montre qu'à la température ordinaire **ces structures ne sont pas séparables.** La rotation est donc possible autour de cet axe carbone-carbone.
En fait, toutes les dispositions résultant d'une rotation d'angle quelconque autour de l'axe carbone-carbone sont possibles(*).

Des structures qui ne diffèrent que par rotation autour d'une liaison simple sont appelées *conformations* de la molécule.

■ Le *document* 11 présente les **conformations éclipsées et décalées** (ou étoilées), représentées en projection de Newman.



Doc. 11 Conformations éclipsées et décalées et variation de l'énergie potentielle E_p de la molécule d'éthane en fonction de l'angle de torsion θ (les valeurs de E_p sont rapportées à une mole de molécules).

3.1.2. Étude énergétique

■ Il a fallu attendre 1935 pour que soit confirmée l'idée que la rotation affecte l'énergie de la molécule. **La rotation** n'est pas réellement libre, comme on le dit couramment ; elle **est possible, mais gênée**. La variation de l'énergie potentielle(**) de la molécule d'éthane en fonction de l'angle de rotation θ, appelé *angle de torsion*, est représentée au *document* 11.

L'énergie potentielle de la molécule d'éthane est minimale en conformation décalée et maximale en conformation éclipsée.

Au niveau de chaque atome de carbone, l'énergie est minimisée par la structure tétragonale (*prévision par la V.S.E.P.R., chap.* 2, *§* 3). L'énergie potentielle totale est minimale lorsque les répulsions entre les doublets de liaisons C–H issues des deux atomes de carbone sont minimales, c'est-à-dire lorsque les distances entre ces doublets sont maximales : c'est le cas dans la conformation décalée.

On désigne par *conformère* une conformation correspondant à un minimum significatif d'énergie potentielle. Les conformations décalées constituent des conformères de l'éthane.

La différence d'énergie entre la valeur maximale et la valeur minimale constitue ce que l'on appelle une **barrière d'énergie** entre deux conformations décalées voisines. Sa valeur, dans le cas de l'éthane, est du même ordre de grandeur que l'énergie moyenne d'agitation thermique à la température ordinaire.

Au hasard des chocs, les molécules peuvent acquérir suffisamment d'énergie cinétique pour franchir cette barrière d'énergie : toutes les conformations sont alors accessibles. Il y a équilibre dynamique entre ces conformations. Mais la conformation décalée est plus probable (environ 80 % de molécules en conformation décalée à température ordinaire).

3.2 • Molécule de butane

La molécule de butane a pour formule $H_3C^1-C^2H_2-C^3H_2-C^4H_3$ (*doc.* 12).

(*) On néglige les effets des rotations autour des liaisons C^1-C^2 et C^3-C^4.

3.2.1. Géométrie

Les rotations sont étudiées autour de l'axe $C^2-C^{3(*)}$. Comme pour l'éthane, une infinité de conformations sont possibles. Les conformations particulières (éclipsée, décalée gauche et décalée *anti*) sont présentées au *document* 13.

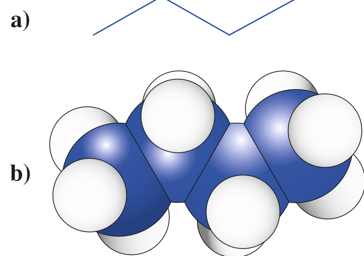
3.2.2. Étude énergétique

La variation de l'énergie potentielle en fonction de l'angle de rotation θ est représentée au *document* 13.

Les conformations les plus stables sont les conformations décalées, les moins stables sont les conformations éclipsées ; la moins stable est celle dans laquelle les groupes méthyle $-CH_3$ sont éclipsés.

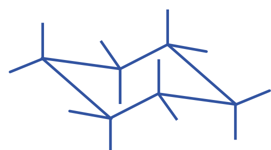
Il y a équilibre dynamique entre toutes les conformations du fait de l'agitation thermique : à la température ambiante, la molécule peut passer par toutes les conformations. Mais **les conformations décalées sont statistiquement les plus abondantes** (les pourcentages approximatifs, à la température ambiante, sont indiqués sur le *document* 13).

Les conformations décalées gauche et *anti* constituent des conformères du butane.

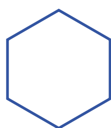


Doc. 12 Molécule de butane :
a) formule topologique ;
b) modèle moléculaire compact.

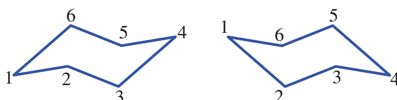
La représentation topologique en zig-zag d'une chaîne carbonée comme celle du butane (*doc.* 12 a) correspond à une conformation dans laquelle les liaisons C–C, décalées *anti*, sont dans le plan de la feuille.



modèle éclaté en perspective

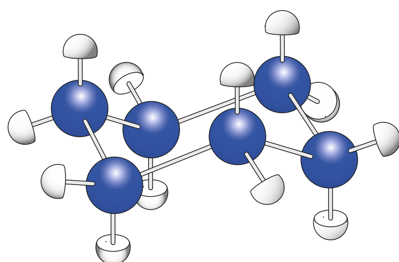


Doc. 14 Modèle éclaté en perspective et formule topologique du cyclohexane.



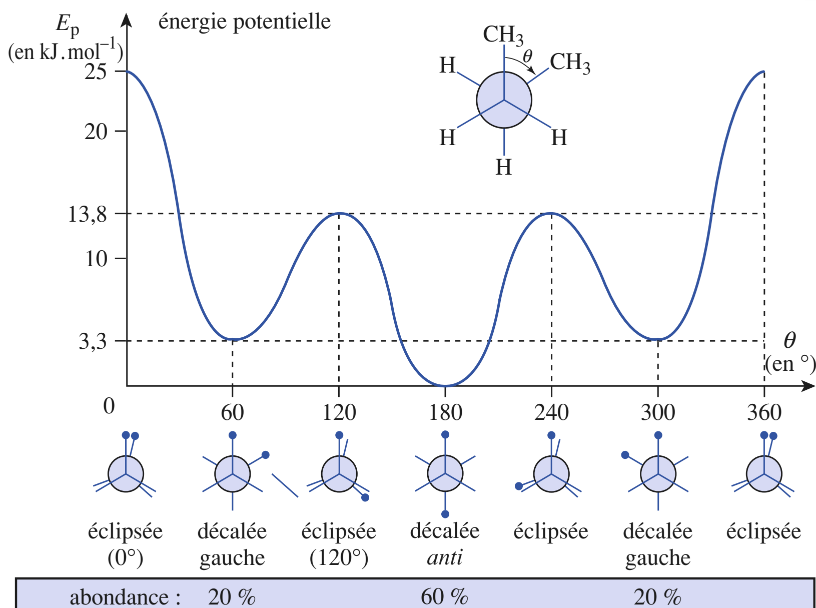
Doc. 15 Deux conformations chaises du cyclohexane : atomes de carbone du cycle.

(*) Les modèles ne le démontrent pas, car ils sont fabriqués en conséquence !



Doc. 16 Modèle moléculaire éclaté du cyclohexane en conformation chaise.

(**) Plus exactement, elles pointent vers le dessus ou vers le dessous de ce plan pour joindre l'atome d'hydrogène (ou le substituant).



Doc. 13 Conformations particulières de la molécule de butane et variation de l'énergie potentielle E_p en fonction de l'angle de torsion θ (les valeurs de E_p sont rapportées à une mole de molécules).

***Pour s'entraîner :* ex. 6 à 9**

3.3 • Cyclohexane

Le cyclohexane est un hydrocarbure saturé de formule brute C_6H_{12} (*doc.* 14).

3.3.1. Géométrie

La rotation autour des liaisons C–C lui permet d'adopter une infinité de conformations respectant les longueurs de liaison et approximativement les angles valentiels.

■ Conformations chaises

• Deux conformations respectent au mieux les angles valentiels CCC de 109°. Elles sont représentées seulement avec les atomes de carbone en perspective cavalière au *document* 15. Les atomes de carbone sont numérotés. Ces deux conformations, dites chaises, sont superposables. Elles sont parfois dites rigides, car difficilement déformables, ce dont rendent assez bien compte les modèles moléculaires(*).

• *Les liaisons* C–H

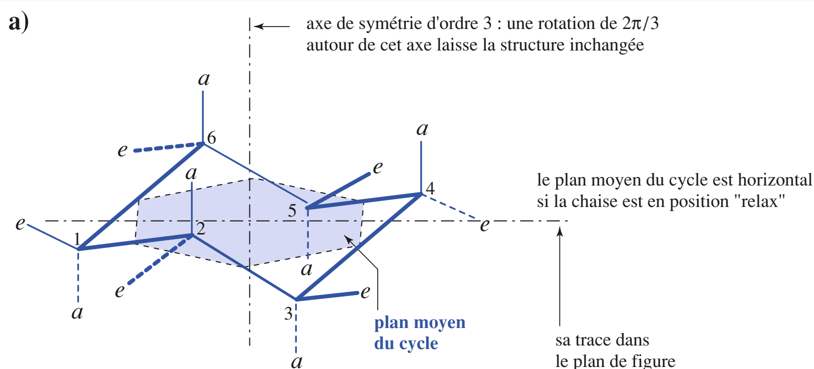
Comme le montrent le modèle moléculaire (*doc.* 16) et la représentation perspective (*doc.* 17, page suivante), les liaisons C–H du cyclohexane sont de deux types :

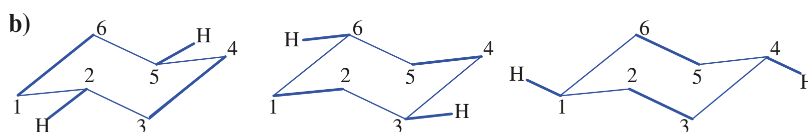
– les **liaisons axiales, perpendiculaires au plan moyen du cycle** (donc verticales si le plan moyen du cycle est horizontal) ;

– les **liaisons équatoriales, situées approximativement dans le plan moyen du cycle**, mais alternativement un peu au-dessus ou au-dessous de ce plan(**).

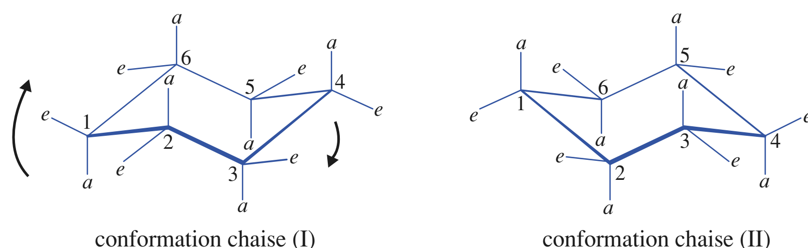
• Le passage d'une conformation chaise à l'autre (*doc.* 18, page suivante), dite *inversion de conformation chaise*, se fait par des rotations autour de liaisons C–C et aussi par des torsions, les angles valentiels CCC s'écartant quelque peu de la valeur de 109°.

Doc. 17 **a)** Représentation perspective du cyclohexane et nature des liaisons C–H.
C–a : liaison axiale,
C–e : liaison équatoriale.
b) Liaisons parallèles dans la molécule de cyclohexane en représentation perspective.
Consignes de dessin en perspective cavalière pour le cyclohexane :
Les liaisons parallèles doivent être tracées parallèles : il en est ainsi des liaisons $C^1–C^6$ et $C^3–C^4$, $C^2–C^3$ et $C^5–C^6$, $C^1–C^2$ et $C^4–C^5$.
Dans cette représentation, les atomes de carbone 2, 3, 5 et 6 sont dans un plan incliné par rapport à l'horizontale, mais le plan moyen du cycle, obtenu en joignant les milieux des segments C–C est horizontal. C'est alors que les liaisons C–H axiales sont verticales. **Les liaisons C–H équatoriales sont parallèles aux deux côtés du cycle adjacents à ceux qui aboutissent au carbone porteur de la liaison C–H envisagée** ; les liaisons équatoriales C–H des atomes de carbone 2 et 6 dessinent, avec les liaisons $C^6–C^1$ et $C^2–C^1$, un W ; de même pour les liaisons équatoriales $C^3–H$ et $C^5–H$ avec les liaisons $C^5–C^4$ et $C^3–C^4$.

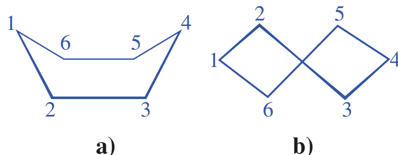




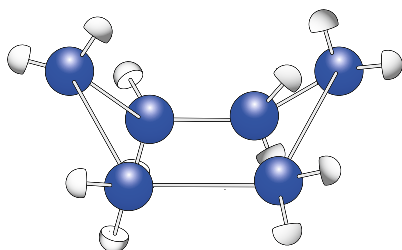
L'inversion des conformations chaises :
- **transforme une liaison axiale en liaison équatoriale et réciproquement ;**
- **laisse cette liaison pointer du même côté du plan moyen du cycle.**



Doc. 18 Passage de la conformation chaise (I) à la conformation chaise inverse (II). Au cours de cette opération, les liaisons C–H, initialement axiales, deviennent équatoriales et inversement.



Doc. 19 Conformations flexibles du cyclohexane :
a) conformation bateau ;
b) conformation croisée.



Doc. 20 Modèle moléculaire du cyclohexane en conformation bateau.

Autres conformations

De nombreuses autres conformations existent, telles que des **conformations *bateau*** et *bateaux déformés*, et des **conformations *croisées*** (*twist* en anglais) (*doc.* 19 *et* 20). Ces conformations sont facilement déformables, comme en rendent compte les modèles moléculaires, d'où l'appellation de conformations flexibles.
Les représentations de Newman des conformations chaise et bateau sont étudiées dans l'*application* 1 ci-contre.

3.3.2. Étude énergétique

Données

Le *document* 23, page suivante, indique l'énergie potentielle des principales conformations pour les transformations représentées. À température ambiante, l'agitation thermique permet d'obtenir toutes les conformations.

Les conformations chaises sont de loin les plus stables (à 298 K, plus de 99 % des molécules de cyclohexane sont dans cette conformation).

Les conformations chaises constituent deux conformères du cyclohexane.

APPLICATION 1

Représentations de Newman du cyclohexane

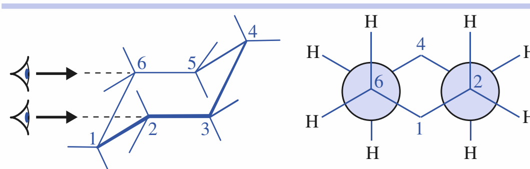
Donner la représentation de Newman du cyclohexane regardé selon les axes C^2C^3 *et* C^6C^5 *:*

1) *en conformation chaise ;*

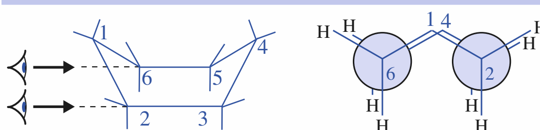
2) *en conformation bateau.*

1) L'observation du cyclohexane suivant les axes indiqués et la projection des liaisons, conformément aux règles présentées au *paragraphe* 2.2. donnent le *document* 21.

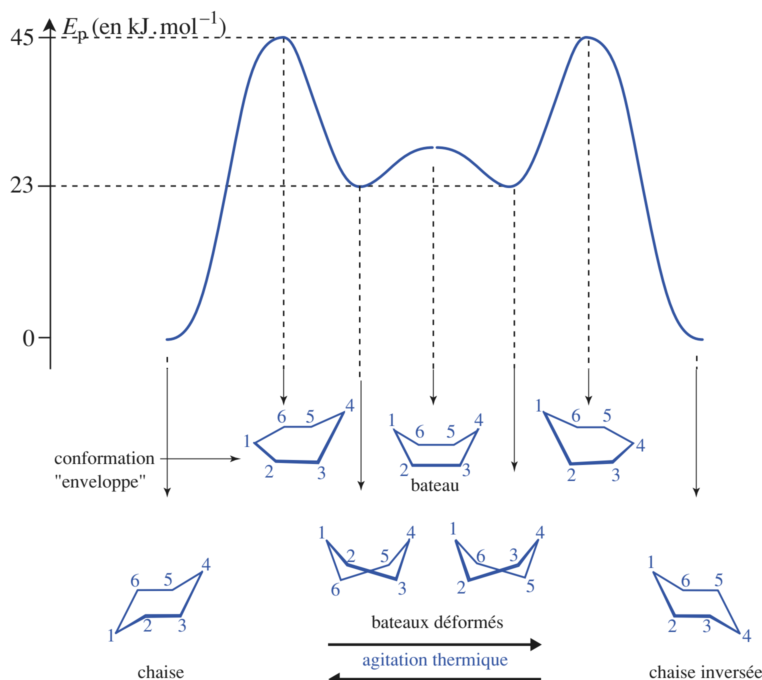
2) La solution est donnée par le *document* 22.



Doc. 21 Représentation de Newman du cyclohexane en conformation chaise.



Doc. 22 Représentation de Newman du cyclohexane en conformation bateau.



Doc. 23 Énergie potentielle de différentes conformations de la molécule de cyclohexane.
Le passage d'une conformation chaise à la conformation chaise inverse ne fait pas nécessairement intervenir la conformation bateau. Les deux conformations chaises sont en équilibre par inversion (fréquence d'inversion de l'ordre de 10^5 Hz (s^{-1}) à 300 K).

Interprétation

Le modèle de cyclohexane en conformation chaise montre (*doc.* 21) que les différentes liaisons C–C et C–H sont décalées gauche, ce qui est favorable énergétiquement, comme cela a été vu pour l'éthane ou le butane, alors que certaines liaisons sont éclipsées en conformation bateau (*doc.* 22).

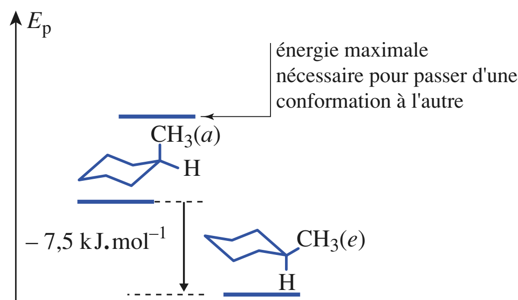
3.4 • Cyclohexanes substitués

3.4.1. Cyclohexane monosubstitué

Exemple : le méthylcyclohexane

L'énergie potentielle est plus basse de 7,5 kJ.mol^{-1} lorsque le groupe méthyle est équatorial que lorsqu'il est axial. Cet abaissement d'énergie est appelé *préférence conformationnelle* (ou *valeur A*(*)) du substituant (*doc.* 24).

(*) Cette valeur A sera définie en deuxième année plus précisément comme $A = -\Delta_r G^0$ de la réaction et appelée enthalpie libre standard de conformation de Gibbs.



Doc. 24 Méthylcyclohexane : passage de la conformation chaise, où le groupe méthyle est axial, à la conformation chaise inverse, où le groupe méthyle est équatorial. Il y a une barrière d'énergie à franchir pour passer d'une conformation à l'autre.

Plus généralement, comme le soulignent les valeurs du *document* 25 :

groupe	A (kJ . mol^{-1})
–COOH	5,0
$-CH_3$	7,5
$-CH(CH_3)_2$	8,8
$-C(CH_3)_3$	23,4

Doc. 25 Préférence conformationnelle de quelques groupes substituants.

La position énergétiquement la plus favorable pour un substituant est la position la moins encombrée, c'est-à-dire la position équatoriale.

Interprétation (*doc.* 26)

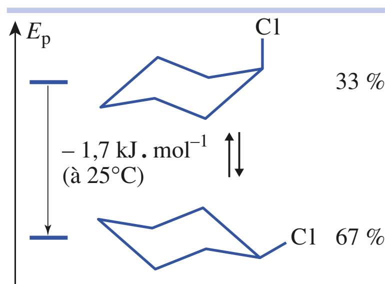
substituant méthyle	axial	équatorial
a) interactions CH_3 avec C–C	CH_3 décalée gauche	CH_3 décalée *anti*
b) interactions CH_3 avec C–H	H, CH_3, 5, 1, H, 6, 4, 3, 2 interactions diaxales 1,3	4, 5, 6, H, CH_3, 2, 3, H, 1

Doc. 26 Comparaison des interactions du groupe méthyle avec les liaisons C–H et C–C lorsqu'il est axial ou équatorial :
a) interactions décalées gauche (avec CH_3 axial) et anti (avec CH_3 équatorial) ;
b) interactions diaxiales 1,3 ; en position équatoriale, le groupe $-CH_3$ est plus éloigné des deux atomes H portés par C^2 et C^6 que de ceux portés par C^3 et C^5 lorsqu'il est axial.

La liaison $C-CH_3$ axiale est décalée gauche (*doc.* 13) par rapport à la liaison C–C, ce qui est moins favorable, du fait des interactions entre liaisons C–C, que la liaison équatoriale qui est décalée *anti* par rapport à la même liaison C–C (*doc.* 26).

De plus, la position équatoriale du substituant minimise les interactions avec les atomes d'hydrogène voisins par rapport à la position axiale.

■ Dans le cas du chlorocyclohexane, l'existence d'une barrière d'énergie entre les deux conformères dans lesquels l'atome de chlore est axial ou équatorial permet de séparer, à très basse température, ces deux conformères (*doc.* 27).

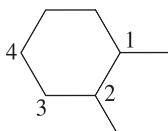


Doc. 27 Possibilité de séparation des stéréoisomères de conformation du chlorocyclohexane.
À – 150 °C, seul l'isomère où l'atome de chlore est équatorial cristallise. Il peut ainsi être séparé de l'isomère où Cl est axial. Les pourcentage indiqués sont ceux observés à l'équilibre à 25 °C.

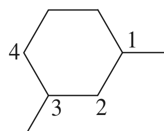
Pour s'entraîner : **ex. 10 et 11**

3.4.2. Cyclohexane disubstitué

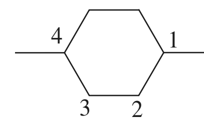
Considérons les diméthylcyclohexanes. Il y a trois isomères de position : les 1,2-, 1,3- et 1,4-diméthylcyclohexanes.



1,2-diméthylcyclohexane



1,3-diméthylcyclohexane



1,4-diméthylcyclohexane

Pour les conformères chaise et chaise inverse, chaque substituant peut être en position axiale ou équatoriale.

Le *document* 28 précise ces conformères pour des cyclohexanes 1,2-disubstitués.

inversion de conformation chaise	représentation simplifiée de l'ensemble des deux conformations : 1) de Haworth ; 2) topologique	position relative des deux substituants
a) $X(a)$, $Y(e)$ ⇄ $Y(a)$, $X(e)$	1) X, Y ou 2) X, Y	***cis***
b) $X(a)$, $Y(a)$ ⇄ $X(e)$, $Y(e)$	1) X, Y ou 2) X, Y	***trans***

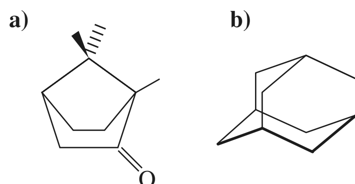
Doc. 28 Inversion de conformation chaise et changement axial équatorial d'un substituant.
a) Les deux substituants restent ici du même côté du plan moyen du cycle et sont en position cis par rapport au cycle. D'où la représentation simplifiée, dite représentation de Haworth, de cette position cis.
b) Les deux substituants restent de part et d'autre du plan moyen du cycle et sont en position trans.

Deux substituants sont en positions *cis* (respectivement *trans*) par rapport au plan moyen du cycle carboné du cyclohexane s'ils sont du même côté (respectivement de part et d'autre) de ce plan.

L'inversion de conformations chaises n'affecte pas la relation *cis* ou *trans* de deux substituants

L'ensemble des deux conformations chaise et chaise inverse peut être représenté par la représentation topologique ou la représentation de Haworth.

Avec deux substituants (ou plus), l'existence de *ponts* peut bloquer une conformation (*doc*. 29).



Doc. 29 Conformations bloquées :
a) bateau : le camphre ;
b) chaise : l'adamantane.

3.5 • Généralisation

Les conformations d'une molécule sont les différentes dispositions de ses atomes dans l'espace qui ne se différencient que par des rotations autour de liaisons simples.

Les rotations peuvent s'accompagner éventuellement de légères torsions des angles valentiels. On appelle **conformère** une conformation correspondant à un minimum local d'énergie.

(*) Les liaisons hydrogène et les interactions dipôle – dipôle dites de van der Waals seront étudiées en seconde période (*cf. chap. 11*).

L'analyse conformationnelle est l'étude des différentes conformations d'une molécule ainsi que la recherche des conformations stables : la prise en compte des répulsions dites de « gêne stérique », de liaisons hydrogène intramoléculaires(*) ou d'interactions dipôle-dipôle(*) permet de déterminer la stabilité relative des différentes conformations et donc de prévoir leur abondance relative.

La barrière énergétique entre deux conformations étant en général du même ordre de grandeur que l'énergie d'agitation thermique à la température ordinaire, en général les diverses conformations d'une molécule donnée ne sont pas séparables à la température ambiante. À très basse température, il est cependant possible de bloquer le passage entre certaines conformations et, par conséquent, d'en rendre possible la séparation.

Un cristal renferme presque toujours une conformation unique : à l'état cristallin, les molécules de butane sont en conformation *anti* ; dans les molécules de chlorocyclohexane, l'atome de chlore est en position équatoriale.

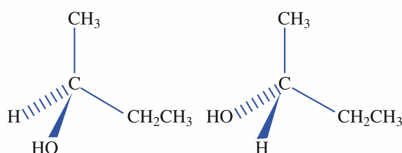
4 Configurations

4.1 • Définition

4.1.1. Exemples de configurations

■ Cas d'un atome asymétrique

• Les deux molécules de butan-2-ol, représentées au *document* 30, ne sont pas identiques, car elles ne sont pas superposables ; elles sont séparables. Elles ne peuvent pas se déduire l'une de l'autre par des rotations autour de liaisons simples. Pour passer de l'une à l'autre, il faut permuter deux groupes, donc rompre des liaisons et en former de nouvelles. Elles constituent deux **configurations distinctes**. L'atome de carbone n° 2 est **asymétrique**.

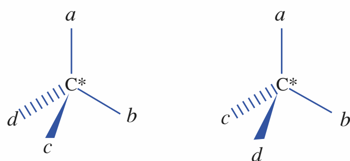


Doc. 30 Les deux configurations possibles de la molécule de butan-2-ol.

• *Plus généralement :*

Un atome est asymétrique lorsqu'il est lié tétraédriquement à quatre atomes ou groupes d'atomes différents.

Il y a deux façons, et deux seulement, de disposer quatre substituants différents autour d'un atome asymétrique. Les deux structures ainsi déterminées constituent deux **configurations**. Dans ce qui suit, nous considérerons le seul cas où ce sont des **atomes de carbone qui sont asymétriques** (*doc*. 31).



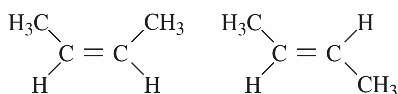
Doc. 31 Atome de carbone asymétrique. *a*, *b*, *c* et *d* sont des atomes ou groupes d'atomes différents. Les deux configurations possibles sont représentées. L'atome asymétrique est indiqué par une astérisque.

Pour s'entraîner : **ex. 12 et 13**

■ Cas d'une double liaison C=C

• Les deux molécules de but-2-ène présentées au *document* 32 sont séparables, car elles ont des propriétés physiques différentes (*doc*. 33). Une rotation autour de l'axe C^2–C^3 pourrait faire passer formellement de l'une à l'autre. L'observation précédente montre donc que la rotation autour de la double liaison n'est pas possible. Ces deux structures constituent deux **configurations** du but-2-ène.

• Plus généralement, si chacun des deux atomes de carbone trigonaux, liés par une double liaison, est lié par ailleurs à deux substituants différents, les structures obtenues constituent encore deux configurations (*doc*. 34).



Doc. 32 Les deux configurations du but-2-ène.

configuration	H_3C (CH₃…) C=C, H_3C / CH_3 en haut, H / H en bas	H_3C / H en haut, C=C, H / CH_3 en bas
θ_{fus} (°C)	– 139	– 105
$\theta_{éb}$ (°C)	4	1
densité d	0,621	0,604
moment dipolaire (D)	0,4	0

Doc. 33 Les deux configurations du but-2-ène ont des propriétés physiques différentes.



Doc. 34 Les deux configurations autour d'une double liaison carbone-carbone.
a, a', b et b' sont des atomes ou groupes d'atomes ; les substituants peuvent les substituants peuvent être : $a = a'$ et $b = b'$, mais $a \neq b$ et $a' \neq b'$.

4.1.2. Définition générale

La configuration d'une molécule de constitution donnée est la disposition de ses atomes dans l'espace, sans tenir compte des dispositions qui ne diffèrent que par des rotations autour de liaisons simples.

Le plus souvent, pour passer d'une configuration à une autre, il faut rompre des liaisons et en former d'autres.

Deux structures de même constitution et de configurations différentes :
– sont en général séparables ;
– sont celles de deux corps purs différents.

Pour désigner une configuration, un classement des groupes liés à l'atome asymétrique ou aux atomes de la double liaison est effectué selon une règle conventionnelle.

4.2 • Classement des groupes substituants : règle séquentielle de Cahn, Ingold et Prélog

Il s'agit de classer par ordre de priorité décroissante les groupes liés à un **atome** dit **central**, atome de carbone asymétrique ou l'un (puis l'autre) des deux atomes liés par une double liaison.

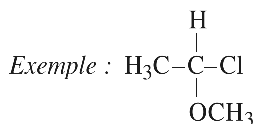
4.2.1. Première règle de priorité

***Règle* 1 : La priorité des atomes diminue quand leur numéro (ou nombre) atomique *Z* diminue.**

La notation « $a > b$ » se lit : « *l'atome a est prioritaire sur l'atome b* ».

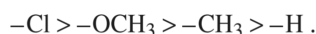
Le classement par priorité décroissante s'applique d'abord aux atomes directement liés à l'atome central, atomes dits *de rang* 1.

Le classement exclut toute notion de taille des substituants.

Exemple :


Par cette règle, les atomes de rang 1 sont classés dans l'ordre de priorité décroissante : Cl > O > C > H, compte tenu de leurs numéros atomiques qui sont respectivement : 17 > 8 > 6 > 1 .

Ce classement des quatre atomes de rang 1 s'applique aux quatres groupes correspondants dont l'ordre de priorité décroissante des groupes est alors :



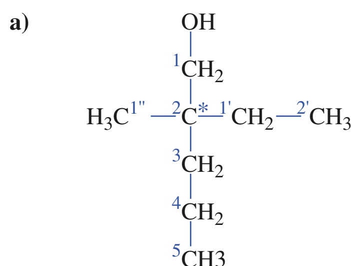
$$-Cl > -OCH_3 > -CH_3 > -H\ .$$

4.2.2. Cas de deux (ou plusieurs) atomes identiques de même rang

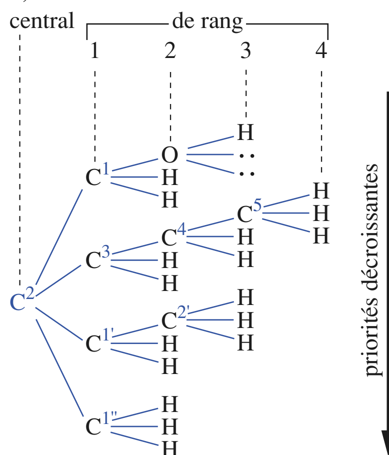
À partir de l'atome central et des atomes de rang 1, les atomes rencontrés ensuite sont dits de rang 2, 3, etc.

(*) Les numéros des atomes de carbone sont indiqués en exposant pour qu'ils ne soient pas confondus avec les nombres d'atomes indiqués en indice.

a)



b) atome :



Doc. 35 Molécule de 2-éthyl-2-méthylpentan-1-ol :
a) formule développée et numérotation ;
b) classement des groupes substituants de l'atome de carbone C_2 .

Exemple :

Soit à classer les groupes substituants de l'atome de carbone n° 2 du 2-éthyl-2-méthylpentan-1-ol, de formule développée donnée au *document* 35 a.

Les atomes de rang 1 sont tous des atomes de carbone : il y a donc indétermination à ce rang.

Pour chaque atome de rang 1, les atomes de rang 2, classés dans leur ordre de priorité, sont alors comparés.

Le prioritaire de rang 2 est un atome O sur C^{1} ; un atome C sur C^{3} et sur $C^{1'}$, un atome H sur $C^{1''}$. D'où : O > C^{3} et $C^{1'}$ > H. Il y a encore indétermination entre C^{3} et $C^{1'}$.(*)

Les deuxièmes prioritaires de rang 2 sont alors comparés, puis, éventuellement les troisièmes prioritaires de rang 2. Sur C^{3} et $C^{1'}$, les deuxièmes prioritaires sont deux H, de même que les troisièmes prioritaires. L'indétermination n'est pas levée.

Les premiers prioritaires de rang 3 sont ensuite comparés, puis les deuxièmes prioritaires, et ainsi de suite jusqu'à ce qu'une décision intervienne.

Le premier prioritaire de rang 3 lié à C^{4} (prioritaire de rang 2) est un atome C, prioritaire sur l'atome H, le premier prioritaire de rang 3 lié à $C^{2'}$. Le groupe $-C^{3}H_2-C^{4}H_2-C^{5}H_3$ est ainsi prioritaire sur le groupe $-C^{1'}H_2-C^{2'}H_3$.

Le classement global est donc :



$$-C^{1}H_2OH > -C^{3}H_2-C^{4}H_2-C^{5}H_3 > -C^{1'}H_2-C^{2'}H_3 > -CH_3$$

L'*application* 2 ci-contre développe un cas plus complexe de classement de substituants.

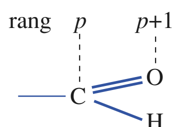
4.2.3. Cas de liaisons multiples

Chaque atome (sauf l'atome d'hydrogène) est considéré comme ayant quatre voisins ; les paires d'électrons libres sont éventuellement comptées comme voisins. Une paire libre a un numéro atomique nul.

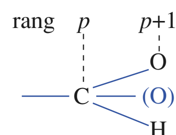
■ Traitement approché au rang $p + 1$

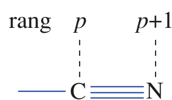
Une liaison multiple d'un atome *A* (de rang *p*) avec un atome *B* (de rang $p + 1$) est considérée comme autant de liaisons entre cet atome *A* et l'atome *B* ou des atomes *B* fictifs, appelés ses **répliques**. Ces répliques seront écrites entre parenthèses.

Exemples :

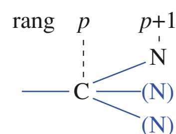


est considéré comme :





est considéré comme :



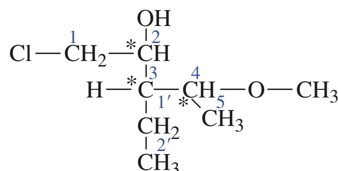
■ **Traitement complet** (à ne développer que si le classement n'a pu être établi par le traitement approché précédent)

Il faut rattacher à chacun des atomes *A* et *B* autant de répliques de l'autre atome qu'il y a de liaisons multiples entre *A* et *B*.

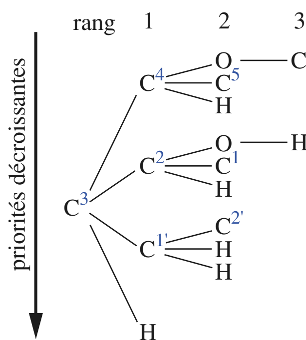
APPLICATION 2

Classement de substituants

Classer les groupes substituants de l'atome de carbone asymétrique n° 3 du 1-chloro-3-éthyl-4-méthoxypentan-2-ol.



Le classement est proposé sur le schéma ci-dessous.



Il y a indétermination au rang 1 entre les trois atomes de carbone.

Au rang 2, les premiers prioritaires de ces trois atomes de carbone (O, O et C) permettent de classer la branche issue de $C^{1'}$ non prioritaire devant celles issues de C^4 et C^2.

L'indétermination entre C^4 et C^2 n'est pas levée au rang 2, puisqu'il y a les mêmes atomes substituants de rang 2 (O, C, H).

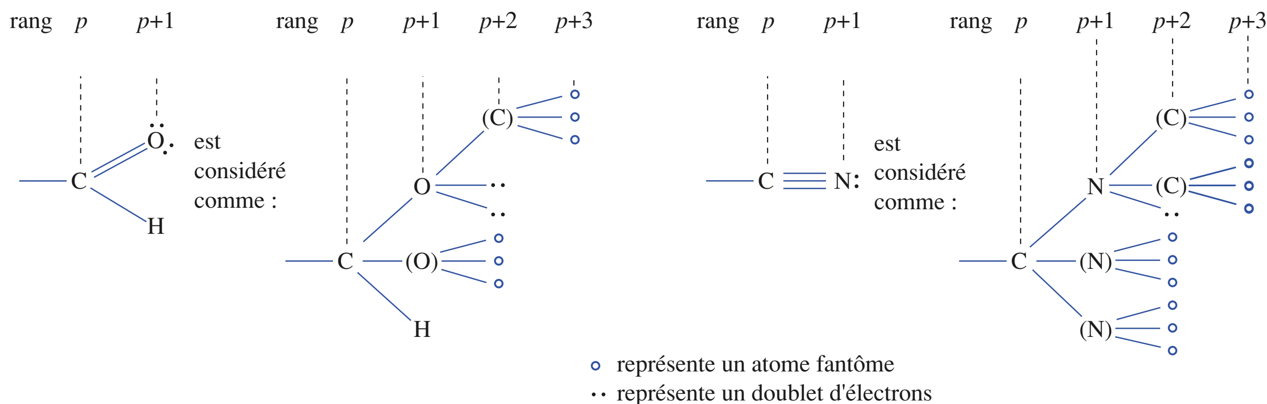
Le classement est poursuivi pour les substituants des atomes prioritaires de rang 2 de C^4 et C^2, constituant les **branches prioritaires** (– OC branche prioritaire devant – OH): C > H. La branche issue de C^4 est donc prioritaire devant celle issue de C^2.

L'atome de chlore lié à C^1 n'a pas à être considéré, car l'indétermination est levée sur les atomes prioritaires de rang 3.

Il en résulte les priorités décroissantes des branches issues des atomes : $-C^4 > -C^2 > -C^{1'} > -H$.

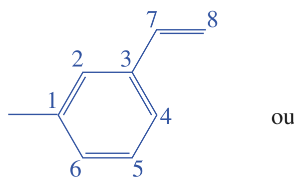
Ces répliques sont complétées, chaque fois que cela est nécessaire, par des liaisons avec des atomes fantômes, symbolisés par un rond ○ et affectés d'un numéro atomique et d'un nombre de masse nuls.

Exemple 1 :

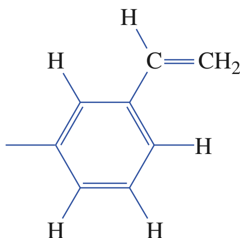


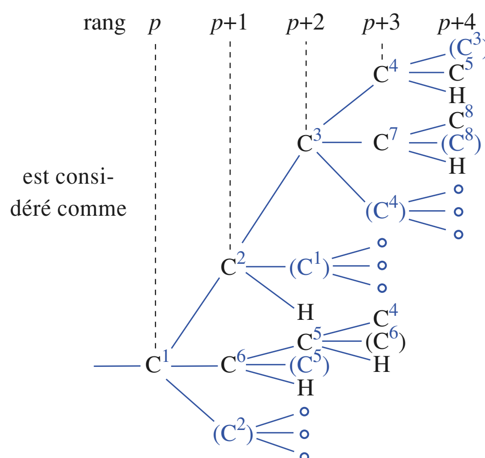
Dans le cas de noyaux aromatiques, on retient la structure présentant le système conjugué (alternance de liaisons simples et multiples) le plus étendu possible.

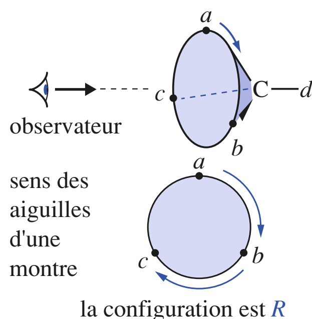
Exemple 2 :

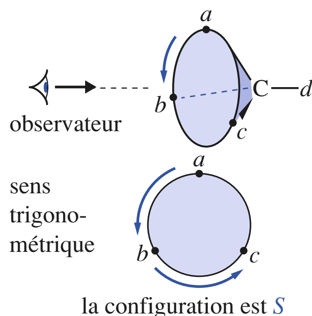


ou

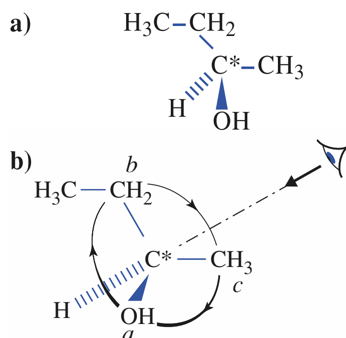








Doc. 36 Désignation d'une configuration pour un atome de carbone asymétrique C*.



Doc. 37 **a)** Formule de Cram d'une configuration du butan-2-ol.
b) Configuration du (R)-butan-2-ol.

4.2.4. Autres règles de priorité

Elles sont à prendre dans l'ordre indiqué, mais leur application n'est que rarement nécessaire. Les règles 3 et 4, regroupées ici, supposent connu le contenu des *paragraphes* 4.3 et 4.4.

• ***Règle* 2 :** Pour deux atomes isotopes, l'atome de nombre de masse le plus élevé a la priorité.

• ***Règle* 3 :** Les directions de développement *Z* ont priorité sur celles de développement *E*.

• ***Règle* 4 :** Pour deux substituants ne différant que par leur configuration absolue, les dispositions *RR* ou *SS* ont priorité sur les dispositions *RS* ou *SR* ; un substituant *R* a priorité sur un substituant *S*.

4.3 • Configuration absolue d'un atome asymétrique

4.3.1. Un seul atome de carbone asymétrique C*

Les quatre substituants *a*, *b*, *c* et *d* d'un atome de carbone asymétrique sont classés conformément à la règle séquentielle de Cahn, Ingold et Prelog dans l'ordre de priorité décroissante : *a* > *b* > *c* > *d* .
L'observateur regarde dans l'axe C*-*d*, *d* en arrière de C*. Si la séquence *a*, *b*, *c*, est vue sur un cercle d'axe C*-*d* dans le sens des aiguilles d'une montre, la configuration est dite *R*. Dans le cas contraire, la configuration est dite *S* (*doc.* 36).

La lettre *R* ou *S* est écrite entre parenthèses suivies d'un tiret devant le nom du composé. Les lettres *R* et *S* proviennent des mots latins *rectus* (signifiant *droite*) et *sinister* (signifiant *gauche*), mais les configurations ne doivent pas être appelées *rectus* et *sinister*.

Exemple :
Cherchons la configuration absolue de la configuration du butan-2-ol représentée au *document* 37 a.

Les groupes $–OH, –CH_2CH_3, –CH_3, –H$ sont ainsi classés par priorités décroissantes.

L'observateur regarde dans l'axe C*–H (H derrière C*) et voit successivement les groupes $–OH, –CH_2CH_3, –CH_3$ sur un cercle en tournant dans le sens des aiguilles d'une montre. La configuration représentée est donc celle du (*R*)-butan-2-ol (*doc.* 37 b).

4.3.2. Plusieurs atomes de carbone asymétriques

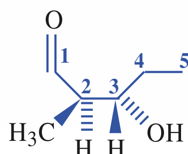
■ La configuration est indiquée pour chacun. Elle est notée entre parenthèses devant le nom du composé, précédée du numéro de l'atome de carbone concerné.

L'*application* 3 en présente un exemple.

APPLICATION 3

Quelques configurations électroniques

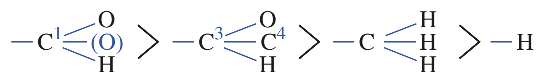
Déterminer la configuration absolue (R ou S) des atomes de carbone asymétriques de la configuration suivante du 3-*hydroxy*-2-*méthylpentanal :*



La représentation de Cram donnée laisse, dans le plan de figure, la chaîne carbonée la plus longue.

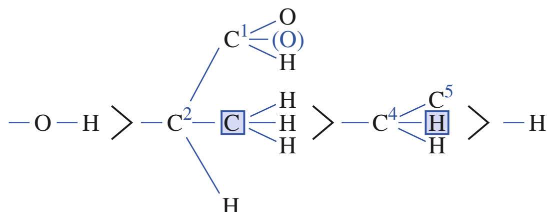
Cette molécule possède deux atomes de carbone asymétriques C* : C^2 et C^3. Le classement des groupes substituants des deux C* est le suivant :

Substituants de C^2 *:*



Pour les deux premiers groupes, il y a indétermination au rang 1 (2 atomes de carbone) ; au rang 2 : (O, **(O)**, H) > (O, C^4, H), car **(O)** a la priorité sur C^4.

Substituants de C^3 *:*

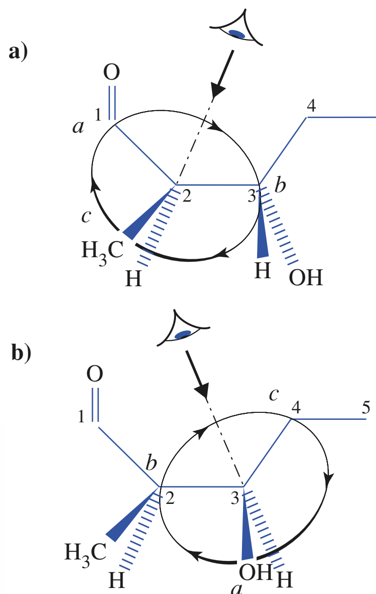


Les priorités sont levées au rang 2 entre les atomes encadrés. Pour l'atome C^2, l'observateur voit les substituants :


$$-CHO > -C^3(OH)(H)(CH_2CH_3) > -CH_3$$

tourner dans le sens des aiguilles d'une montre, d'où une configuration *R* (*doc*. 38 a). Pour l'atome de carbone C^3, l'atome H, dernier prioritaire, n'est pas en arrière de la feuille, la désignation de la configuration est moins simple.

Si l'atome H était en arrière, l'observateur verrait les groupes $-OH > -C^2H(CH_3)-CHO > -C^4H_2CH_3$ tourner dans le sens des aiguilles d'une montre et conclurait une configuration *R* (*doc*. 38 b). La configuration est ici opposée, soit *S*. La structure donnée est celle du (2*R*, 3*S*)-3-hydroxy-2-méthylpentanal.



Doc. 38 Attribution des configurations des atomes de carbone 2 et 3.

■ Avec deux atomes de carbone asymétriques, l'une ou l'autre des configurations *RR* ou *SS*, sans que l'on cherche à préciser laquelle est considérée (la configuration relative ou le couple des deux), est notée *R**R**. De même, *R**S** désigne l'une des configurations *RS* ou *SR* ou l'ensemble des deux.

Pour s'entraîner : ex. 14 à 20

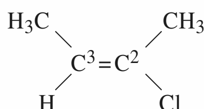
4.4 • Configuration Z ou E autour d'une double liaison

4.4.1. Principe

Les groupes portés par chaque atome de carbone de la double liaison sont classés par priorité décroissante : $a > b$, $a' > b'$.

Si les groupes prioritaires *a* et *a'* de chacun des deux atomes de carbone doublement liés sont, par rapport à la double liaison :		la configuration est alors :
• en position *cis*(*), du même côté de l'axe de la double liaison	*a*, *a'* / C=C / *b*, *b'*	***Z***
• en position *trans*(*), de part et d'autre de l'axe de la double liaison	*a*, *b'* / C=C / *b*, *a'*	***E***

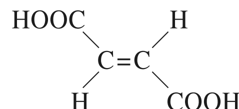
(*) Les positions *cis* et *trans* de deux substituants **précisés** d'un dérivé éthylénique sont définies par rapport au plan de référence contenant les atomes doublement liés et perpendiculaire au plan contenant ces atomes et ceux qui leur sont directement liés.



est le (*E*)-2-chlorobut-2-ène, car les groupes prioritaires ($-CH_3$ sur C^3 et $-Cl$ sur C^2) sont en position *trans* ; les groupes méthyle $-CH_3$ sont en position *cis*.

Z et *E* sont les premières lettres des mots allemands *zusammen* (ensemble) et *entgegen* (en face).

Exemple : La configuration suivante de l'acide but-2-ènedioïque de formule développée :



est *E*, car les deux groupes prioritaires sont les groupes carboxyle $-COOH$ et ils sont en position *trans*. C'est donc l'acide (*E*)-but-2-ènedioïque, dont le nom trivial est « acide fumarique ».

***Pour s'entraîner :* ex. 22 à 24**

5 Stéréoisomérie

5.1 • Différents types d'isomérie

5.1.1. Isomères

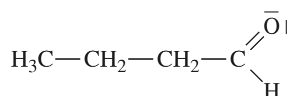
Des composés qui ont la même formule brute mais qui diffèrent :
• par l'ordre ou la nature des liaisons,
• ou par la disposition des atomes dans l'espace,
sont appelés *isomères*.
Le terme isomérie désigne la relation entre isomères.

■ Exemple

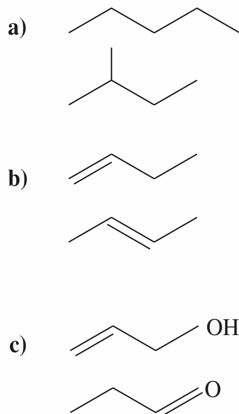
Le but-3-én-1-ol :



et le butanal :



ont même formule brute mais diffèrent par l'ordre et la nature des liaisons ; ce sont deux *isomères*.



Doc. 39 Isomères de constitution : **(a)** de chaîne ; **(b)** de position ; **(c)** de fonction.

5.1.2. Isomères de constitution

Les isomères qui diffèrent par leur constitution sont appelés *isomères de constitution.*

À une constitution donnée correspond une formule développée plane.

■ Exemples

Le pentane $H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ et le 2-méthylbutane $(CH_3)_2CH-CH_2-CH_3$ sont deux isomères de constitution ; ils diffèrent par leur chaîne carbonée : ils sont appelés *isomères de chaîne* (*doc.* 39 a).

Le but-1-ène $H_2C=CH-CH_2-CH_3$ et le but-2-ène $H_3C-CH=CH-CH_3$ sont deux isomères de constitution ; ils diffèrent par la position de la double liaison et sont pour cela appelés *isomères de position* (*doc.* 39 b). De même, le propan-1-ol $H_3C-CH_2-CH_2OH$ et le propan-2-ol $H_3C-CHOH-CH_3$ sont des isomères de position.

Le but-3-én-1-ol et le butanal, isomères de constitution (*cf. exemple du §* 5.1.1.), diffèrent par la fonction chimique (l'un alcool, l'autre aldéhyde) ; ils sont appelés *isomères de fonction* (*doc.* 39 c).

■ Propriétés

Quel que soit le type d'isomérie de constitution considéré, les isomères de constitution correspondent à des corps purs différents : ils ont donc des propriétés physiques et chimiques différentes. La différence de propriétés entre deux isomères de chaîne est généralement faible ; elle est plus marquée entre deux isomères de position, mais devient fondamentale entre deux isomères de fonction.

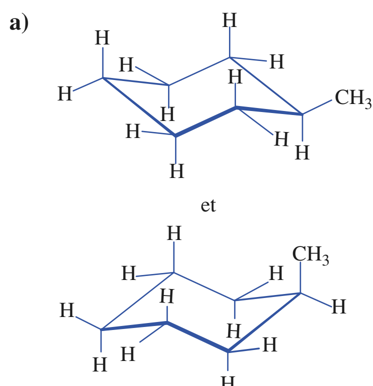
5.1.3. Stéréoisomères

Des isomères de même constitution sont appelés *stéréoisomères* (ou isomères stériques) lorsqu'ils ne diffèrent que par la disposition de leurs atomes dans l'espace. La *stéréoisomérie* est la relation entre deux stéréoisomères.

Exemples : Le (*R*)- et le (*S*)-butan-2-ol sont des stéréoisomères. D'autres exemples sont donnés dans le *document* 40.

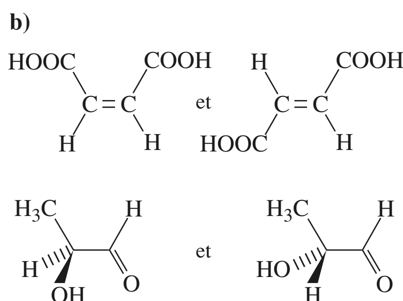
Les stéréoisoméries peuvent être classées de deux façons différentes en :
- la *stéréoisomérie de conformation* (*doc.* 40 a) et la *stéréoisomérie de configuration* (*doc.* 40 b) ; nous ne considérerons dans ce qui suit que les stéréoisomères de configuration ; c'est ce qui est sous-entendu en général dans les exercices ;
- l'*énantiomérie* et la *diastéréoisomérie*.

a)



stéréoisomères de conformation

b)



stéréoisomères de configuration

Doc. 40 Exemples de stéréoisomères.

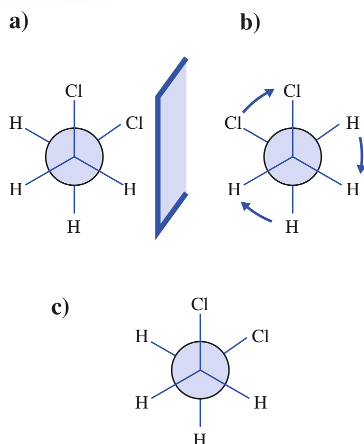
5.2 • Énantiomérie

5.2.1. Chiralité d'une structure

■ Définition

La *chiralité* désigne la propriété d'un objet de ne pas être superposable à son image dans un miroir plan.

Un objet doué de chiralité est dit **chiral**. Beaucoup d'objets qui nous sont familiers sont chiraux : nos mains en particulier ; c'est d'ailleurs à partir du mot grec *kheir* (main) qu'ont été construits les mots chiralité et chiral.



Doc. 41 Deux conformations images l'une de l'autre dans un miroir et non superposables **(a)** et **(b)**. Après rotation autour de l'axe C–C, la conformation **(b)** conduit à **(c)** superposable à **(a)**.

Lorsqu'un objet est identique (et donc superposable) à son image dans un miroir plan, il est dit **achiral**. Pour établir qu'une structure a une **configuration chirale**, il faut vérifier la non superposition de cette structure et de son image dans un miroir plan même après d'éventuelles rotations autour de liaisons simples. Une molécule est achirale s'il existe au moins une conformation dans laquelle cette molécule est superposable à son image dans un miroir.

Exemple : Les deux conformations **(a)** et **(b)** du 1,2-dichloroéthane (*doc*. 41), images l'une de l'autre dans un miroir plan, ne sont pas superposables telles quelles ; elles sont donc chirales. Cependant, après une rotation convenable autour de l'axe C–C, la conformation **(c)** obtenue à partir de **(b)** est superposable à la conformation **(a)**. La molécule de 1,2-dichloroéthane a une seule configuration qui peut exister sous une infinité de conformations. Cette configuration est achirale.

Conditions de chiralité et exemples de structures chirales

• Une condition nécessaire (mais non suffisante) de chiralité est l'absence simultanée de plan et de centre de symétrie.

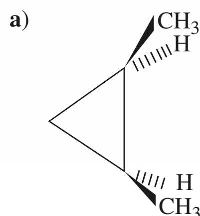
Si une structure possède un plan ou un centre de symétrie, elle est achirale.

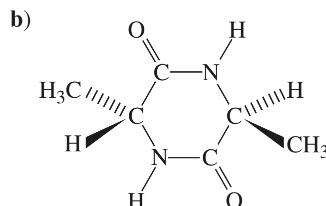
Il existe des structures n'ayant ni centre ni plan de symétrie, et pourtant achirales. Dans ce cas, il faut revenir à la définition pour vérifier si la structure est chirale, et vérifier la non superposition avec son image dans un miroir plan.

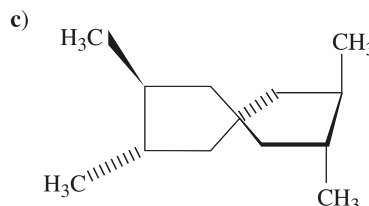
APPLICATION 4

Recherche de chiralités

Indiquer si les molécules suivantes sont chirales ou non :



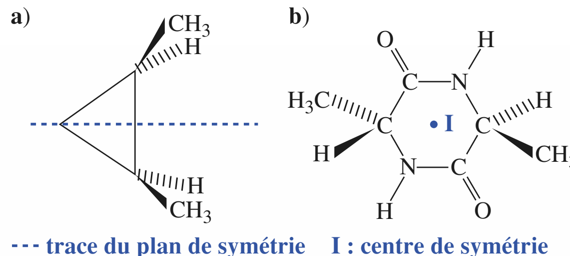


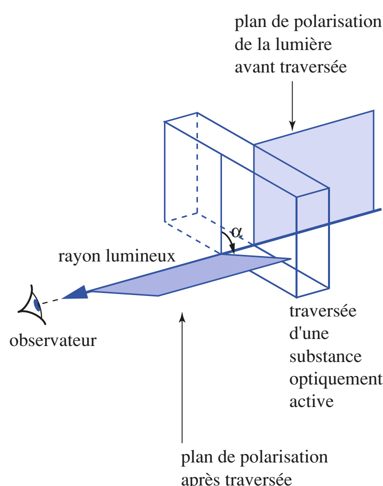


La molécule **(a)** possède un plan de symétrie : elle est donc achirale, ce qui peut se vérifier en constatant que son image dans un miroir plan lui est superposable.

La molécule **(b)** possède un centre de symétrie *I*, elle est donc achirale.

La molécule **(c)** ne possède ni plan ni centre de symétrie, et pourtant elle est superposable à son image dans un miroir plan. Ce résultat peut être vérifié à l'aide de modèles moléculaires. Elle est achirale.





Doc. 43 Pouvoir rotatoire.
L'observateur constate ici que la substance est dextrogyre.

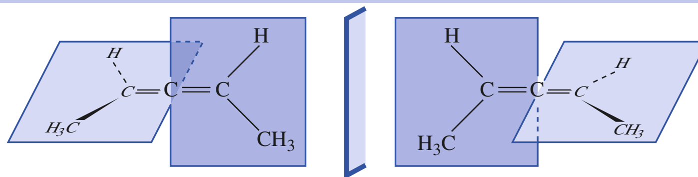
• *Présence d'atome asymétrique*

Une structure possédant un seul atome asymétrique est toujours chirale.

La molécule de (*R*)-butan-2-ol (*doc*. 37) et celle de (*S*)-butan-2-ol sont chirales. La présence d'un seul atome asymétrique est une condition suffisante mais non nécessaire de chiralité. En effet, il y a des structures chirales sans atome asymétrique (*doc*. 42).

Une structure possédant plusieurs atomes asymétriques peut être achirale.

La présence de plusieurs atomes asymétriques est une condition ni nécessaire ni suffisante de chiralité. L'acide tartrique HO_2C–*CH(OH)–*CH(OH)–CO_2H a deux atomes de carbone asymétrique ; l'une de ses configurations est cependant achirale (*cf*. § 5.4.1).



Doc. 42 Le penta-2,3-diène existe sous deux configurations chirales ; il n'y a pas d'atome de carbone asymétrique.

■ **Manifestation expérimentale : l'activité optique**

La chiralité est une propriété structurale. Elle se manifeste, au niveau macroscopique, par son action sur la lumière polarisée rectilignement (*doc*. 43).
La solution d'une substance chirale telle que le sucre ordinaire (sucre de betterave, constitué de saccharose) fait tourner le plan de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement : cette substance est dite **optiquement active**, ou qu'elle **possède un pouvoir rotatoire** (*doc*. 44, page suivante).
Une substance qui, pour un observateur qui reçoit la lumière, fait tourner le plan de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement dans le sens des aiguilles d'une montre est dite **dextrogyre** ; son nom et sa formule sont alors précédés du signe (+) ou de la minuscule *d*. Si la rotation du plan de polarisation s'effectue dans le sens trigonométrique, la substance est dite **lévogyre** ; son nom est alors précédé du signe (–) ou de la minuscule *l*. L'angle de rotation α du plan de polarisation est appelé **pouvoir rotatoire**.

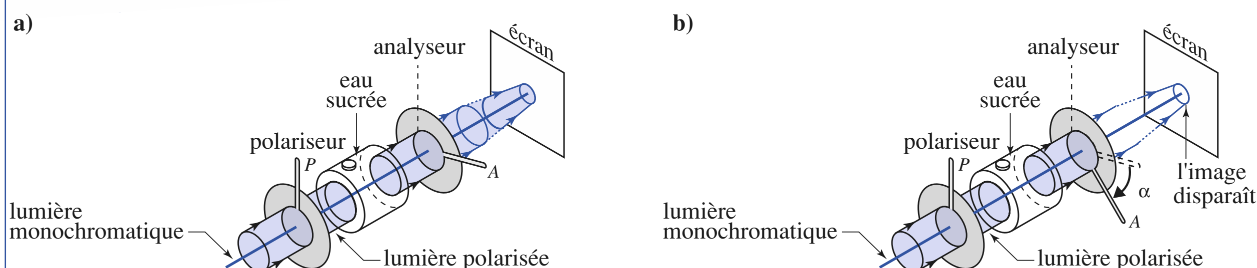
Il n'y a aucune relation entre le signe du pouvoir rotatoire spécifique et la configuration absolue *R* ou *S* de la structure chirale.

5.2.2. Relation d'énantiomérie

■ **Définition**

L'*énantiomérie* est la relation existant entre deux structures images l'une de l'autre dans un miroir plan et non superposables. Chacune de ces structures est donc chirale. Ces deux structures sont énantiomères l'une de l'autre.

On dit aussi, compte tenu des propriétés macroscopiques, *inverses optiques* ou *antipodes optiques*. Deux molécules ont des **configurations énantiomères** si elles possèdent une conformation dans laquelle elles sont images l'une de l'autre et non superposables, et si elles ne possèdent aucune conformation dans laquelle elles sont images l'une de l'autre et superposables (*doc*. 41). Le passage d'un énantiomère à l'autre s'appelle **inversion de configuration**.



Doc. 44 Mesure du pouvoir rotatoire : principe d'un polarimètre. Soit le montage : un faisceau de lumière monochromatique(*) traverse successivement deux polaroïds appelés polariseur *P* et analyseur *A* ; le premier polarise la lumière, le second permet de repérer la direction du plan de polarisation de la lumière obtenue. Lorsque le polariseur et l'analyseur sont croisés, l'écran n'est pas éclairé. Disposons alors entre *P* et *A* une cuve transparente remplie d'eau ; l'écran reste sombre : l'eau n'a pas d'activité optique. En revanche, si l'eau est sucrée, l'écran s'éclaire **(a)** : l'eau sucrée fait tourner le plan de polarisation de la lumière polarisée ; l'eau sucrée est **optiquement active**. On dit que l'eau sucrée possède un **pouvoir rotatoire**. La rotation de *A* **(b)** permet d'obtenir à nouveau l'écran sombre : l'angle dont il faut faire tourner *A* pour obtenir l'extinction mesure le pouvoir rotatoire α de la solution.
La mesure du pouvoir rotatoire de solutions de saccharose de diverses concentrations montre qu'il est proportionnel à la concentration en sucre.

Pour une substance chirale donnée, le pouvoir rotatoire dépend des conditions expérimentales : concentration en substance chirale, longueur de la cuve, température, nature du solvant, longueur d'onde de la lumière utilisée. Beaucoup de substances suivent la loi de Biot :

Le pouvoir rotatoire α est proportionnel à la concentration *c* et à la longueur ℓ de la cuve ; le coefficient de proportionnalité, noté $[\alpha]_\lambda^\theta$ et appelé **pouvoir rotatoire spécifique**, est encore fonction de la longueur d'onde λ, de la température θ et de la nature du solvant. L'expression de la **loi de Biot** est ainsi :

$$\alpha = [\alpha]_\lambda^\theta \,.\, \ell \,.\, c$$

Les unités « pratiques » sont : ° ; $°.dm^{-1}.g^{-1}.cm^3$; dm ; $g.cm^{-3}$

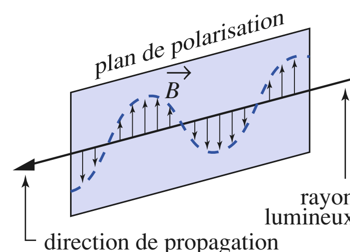
En utilisant les unités de base du système international, ℓ en m, *c* en $mol.m^{-3}$, le pouvoir rotatoire spécifique s'exprime en $°.m^2.mol^{-1}$.

Dans le cas de plusieurs substances optiquement actives, il y a additivité des pouvoirs rotatoires ; l'angle de rotation a alors pour expression :

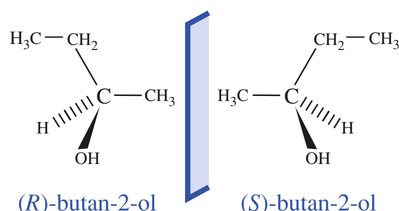
$$\alpha = (\Sigma[\alpha_i]_\lambda^\theta \,.\, c_i) \,.\, \ell$$

Le signe du pouvoir rotatoire spécifique peut changer par variation de longueur d'onde ou de température.
L'étude de la lumière polarisée sera vue en physique en seconde année PC ou PC*.

(*) Une lumière monochromatique est une onde électromagnétique qui se propage : elle consiste en un champ électrique de vecteur $\vec{E}$ et un champ magnétique de vecteur $\vec{B}$; ces deux vecteurs sont perpendiculaires à la direction de propagation. Dans une lumière naturelle, le vecteur $\vec{B}$, par exemple, prend toutes les directions autour de la direction de propagation ; dans une lumière polarisée rectilignement, la direction de $\vec{B}$ est déterminée.
Le plan formé par la direction de $\vec{B}$ et le rayon lumineux est appelé plan de polarisation.



Pour s'entraîner : ex. 21



(*R*)-butan-2-ol (*S*)-butan-2-ol

(*) C'est le cas des enzymes.

Exemple : Le (*R*)-butan-2-ol et le (*S*)-butan-2-ol sont deux molécules énantiomères possédant un atome de carbone asymétrique.
L'énantiomère d'une configuration *R* est de configuration *S* et réciproquement.

Propriétés des énantiomères

Deux énantiomères présentent des propriétés physiques et chimiques identiques, sauf vis-à-vis d'une lumière polarisée rectilignement ou si le réactif chimique utilisé est lui-même chiral(*).

(*) Racémique vient du latin *racemus* (grappe), nom donné par Pasteur lors de l'étude des stéréoisomères de l'acide tartrique extrait du vin.

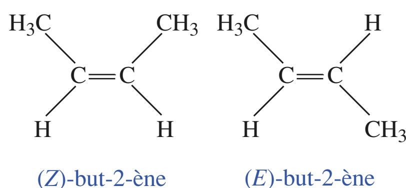
Deux énantiomères ont des pouvoirs rotatoires spécifiques opposés.

Un mélange équimolaire d'énantiomères est appelé *mélange racémique*(*). Un mélange racémique est inactif sur une lumière polarisée rectilignement.

5.3 • Diastéréoisomérie

5.3.1. Définition

Deux structures stéréoisomères et non énantiomères sont *diastéréoisomères*. Des structures diastéréoisomères peuvent être chirales ou non. La diastéréoisomérie est la relation de stéréoisomérie existant entre deux structures stéréoisomères non énantiomères.



Doc. 45 Molécules diastéréoisomères sans atome de carbone asymétrique.

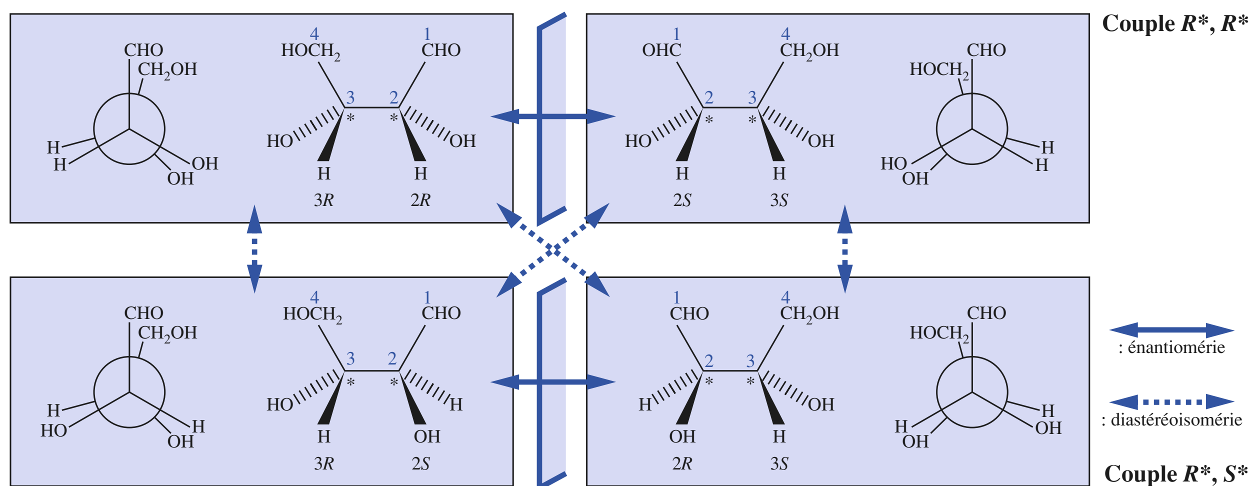
5.3.2. Exemples, principaux cas

■ Diastéréoisomérie due à une double liaison C=C

Le (*Z*)-but-2-ène et le (*E*)-but-2-ène (*doc.* 45) sont deux configurations diastéréoisomères.

■ Diastéréoisomérie due à plusieurs atomes asymétriques

Le 2, 3, 4-trihydroxybutanal est un sucre qui comporte deux atomes de carbone asymétriques ; il existe sous quatre configurations représentées au *document* 46. Entre ces quatre configurations, il y a deux relations d'énantiomérie, soit deux couples d'énantiomères. Deux configurations qui ne sont pas énantiomères sont diastéréoisomères, il y a donc quatre couples de diastéréoisomères.



Doc. 46 Relations de diastéréoisomérie et d'énantiomérie entre des stéréoisomères de configuration possédant deux atomes de carbone asymétriques. Pour la représentation de Newman, l'atome de carbone n° 2 est placé en avant.

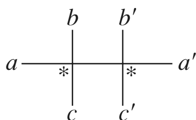
5.3.3. Propriétés des diastéréoisomères

L'exemple de l'acide but-2-ènedioïque (*doc.* 47, page suivante) montre les propriétés comparées de deux diastéréoisomères.

Deux substances composées de molécules diastéréoisomères sont des corps purs différents ; elles ont :
• des propriétés physiques différentes, en particulier les températures de fusion et d'ébullition ;
• des propriétés chimiques différentes ; les différences, souvent faibles, résultent de la disposition différente des groupes fonctionnels dans l'espace.

Doc. 47 Propriétés comparées des diastéréoisomères *Z* et *E* de l'acide but-2-ènedioïque.

structure	HOOC COOH C=C H H	HOOC H C=C H COOH
nom systématique	acide (*Z*)-but-2-ènedioïque	acide (*E*)-but-2-ènedioïque
nom usuel	acide maléique	acide fumarique
température de fusion	131 °C	287 °C
solubilité dans l'eau	très grande	très faible
pK_1 ; pK_2	1,9 ; 6,3	3,1 ; 4,4
action d'un chauffage à 140 °C	déshydratation interne pour donner l'anhydride maléique : O O O C C C=C H H	aucune déshydratation interne



Doc. 48 Dans le cas de deux atomes de carbone asymétriques, si l'une au moins des paires (*a*, *a'*), (*b*, *b'*) ou (*c*, *c'*) est constituée de groupes différents, le composé comporte quatre stéréoisomères de configuration.

Après avoir prévu le nombre maximal de stéréoisomères attendu, la **méthode de recherche** consiste à partir d'une configuration, soit en représentation de Cram, soit en projection de Newman. Les configurations absolues peuvent être déterminées. La molécule symétrique est alors représentée ; il faut vérifier qu'elle n'est pas superposable à la précédente. Dans ce cas, ces deux structures forment le premier couple d'énantiomères. Prendre ensuite une configuration différant de la première en inversant deux substituants **sur un seul** des atomes de carbone asymétriques, puis son image dans un miroir, et vérifier si elle est superposable ou non à la précédente. La disposition du *document* 46 permet facilement de préciser toutes les relations de stéréoisomérie. Les configurations absolues sont facilement déduites de celle de la première ; une vérification peut être utile.

(*) Le couple (R*, R*) est aussi appelé couple **like**. Le couple (R*, S*) est alors nommé couple **unlike**.

5.4 • Exemples de recherche de stéréoisomères

5.4.1. Composés possédant deux atomes de carbone asymétriques non inclus dans un cycle

■ Atomes de carbone asymétriques C* différemment substitués

Comme l'indique l'exemple des 2, 3, 4-trihydroxybutanals (*cf. doc*. 46), si les substituants des deux atomes de carbone asymétriques ne sont pas tous deux à deux identiques (*doc*. 48), il y a **quatre stéréoisomères de configuration, dont deux couples d'énantiomères**. Le couple d'énantiomères (2*R*, 3*R*) et (2*S*, 3*S*) est noté (2*R**, 3*R**) ; l'autre couple est noté (2*R**, 3*S**).*

■ Atomes de carbone asymétriques C* identiquement substitués

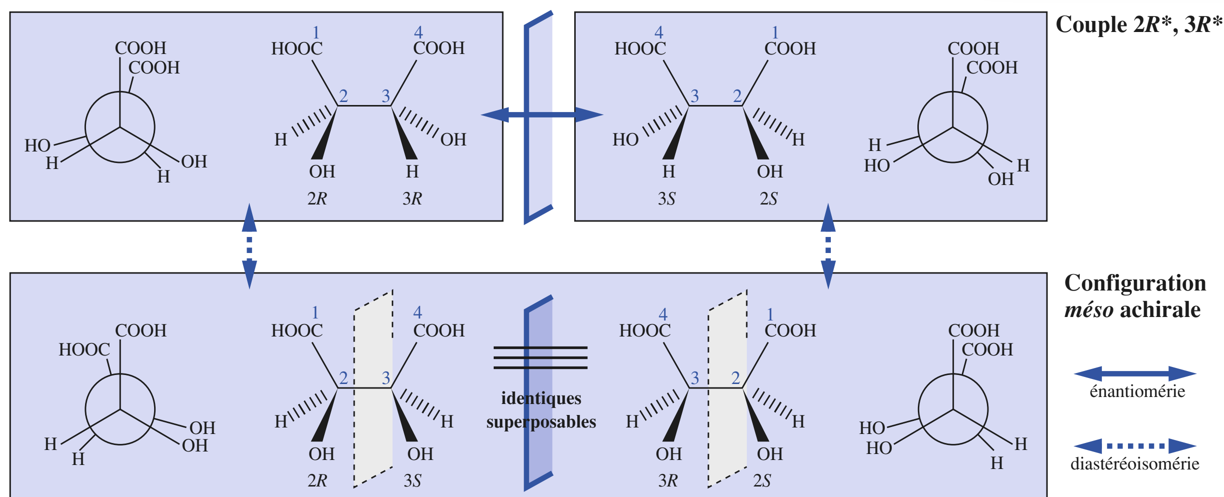
Si les groupes substituants sont deux à deux les mêmes sur chaque C*, comme le montre le *document* 49 sur l'exemple de l'acide tartrique (acide 2,3-dihydroxybutanedioïque), l'une des configurations est achirale, car superposable à son image dans un miroir plan. Cette configuration achirale est appelée **méso**.

Lorsqu'un composé possède deux atomes de carbone asymétriques identiquement substitués, il n'y a que trois stéréoisomères de configuration, dont un couple d'énantiomères (couple *R, *R**) et un composé achiral (*R**, *S**), dit *méso*.**

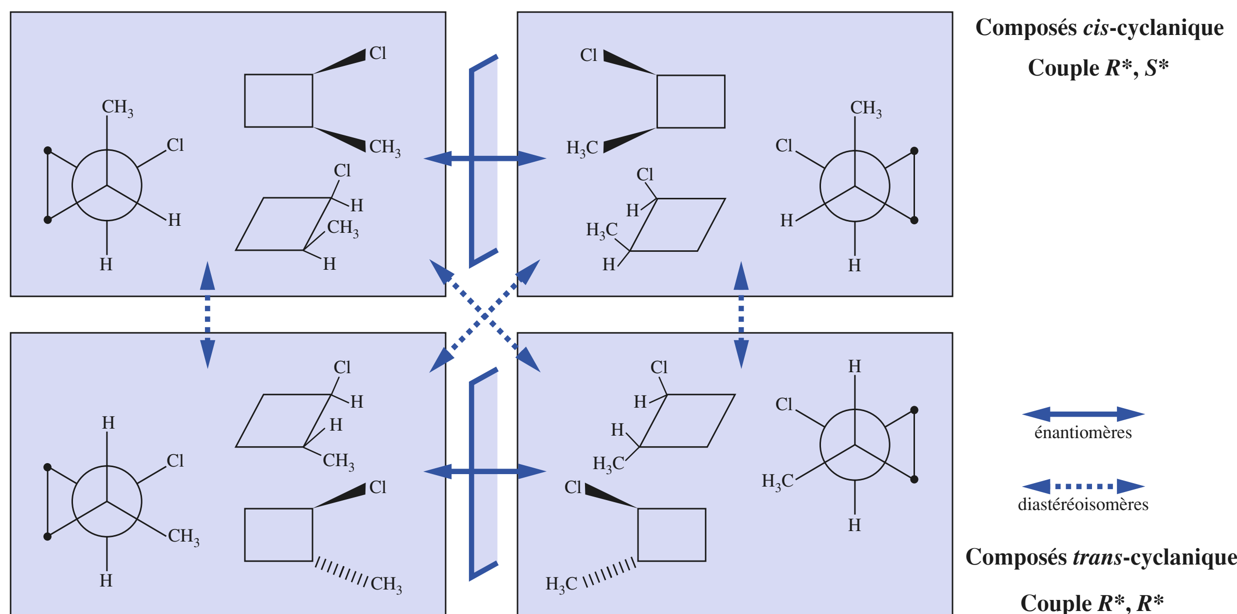
5.4.2. Composés possédant deux atomes de carbone asymétriques inclus dans un cycle

La présence de deux atomes de carbone asymétriques conduit encore à un maximum de quatre configurations stéréoisomères, comme le montre l'exemple du *document* 50.

En considérant le **plan moyen du cycle**, les deux énantiomères d'un couple ont leurs deux substituants soit du même côté du plan du cycle (en relation *cis*-cyclanique), soit de part et d'autre du plan (en relation *trans*-cyclanique).



Doc. 49 Stéréoisomères de l'acide tartrique, ou acide 2,3-dihydroxybutanedioïque. L'acide tartrique est un produit naturel présent dans de nombreux fruits ; il apparaît également lors de la fermentation du jus de raisin. Le produit naturel, dextrogyre, est essentiellement constitué de molécules de configuration 2R, 3R.



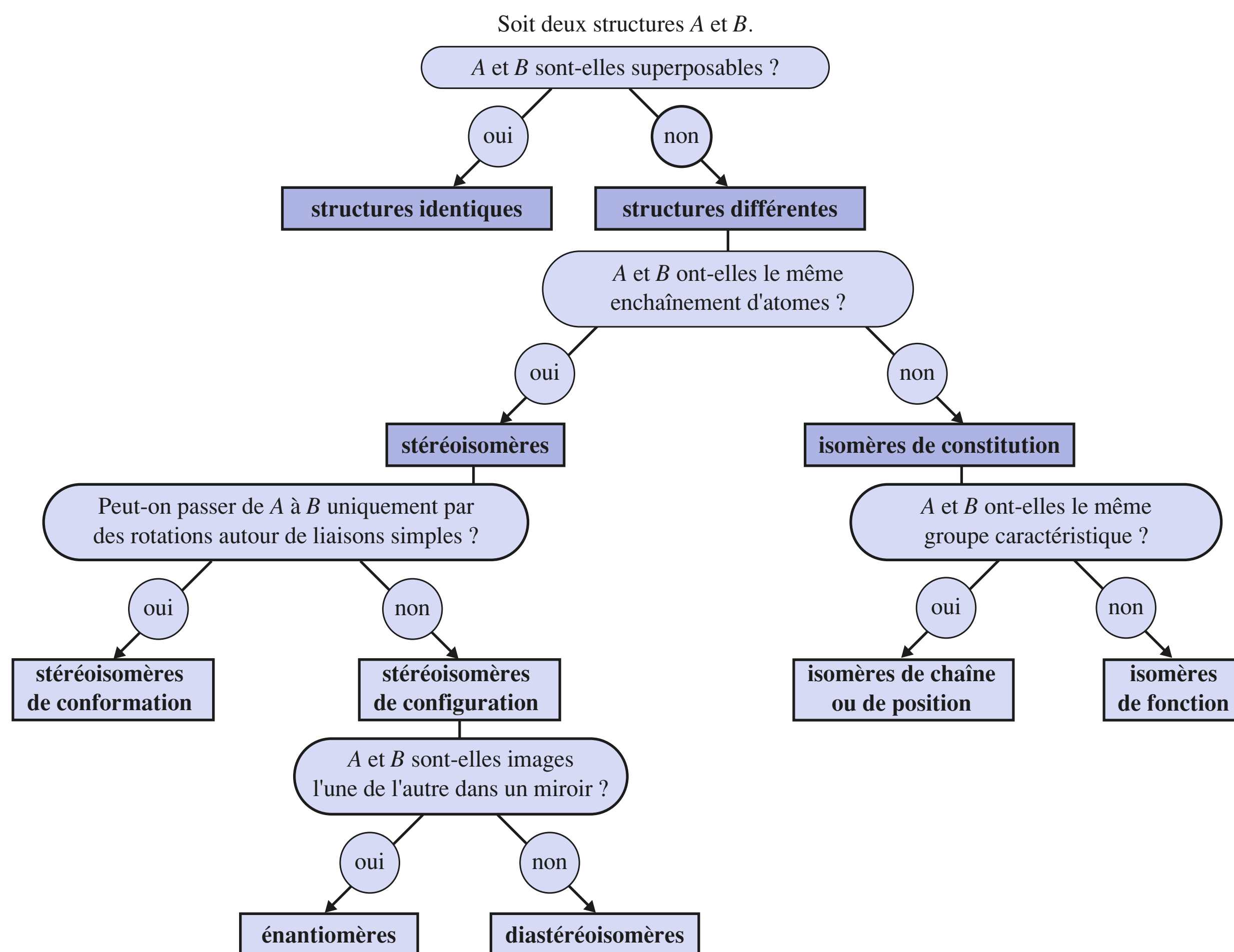
Doc. 50 Stéréoisomères du 1-chloro-2-méthylcyclobutane. Les trois modes de représentation (perspective, représentation de Cram et projection de Newman) sont proposés.

5.4.3. Généralisation

Une structure possédant *n atomes de carbone asymétriques* comporte *au maximum* 2^n *stéréoisomères.*

La présence d'éléments de symétrie peut en réduire ce nombre. Les différentes relations d'isoméries sont résumées sur l'organigramme page suivante (*doc.* 51).

Pour s'entraîner : **ex. 25 à 34**



Doc. 51 Organigramme de recherche d'isomères.

La première séparation d'énantiomères est due à PASTEUR en 1848 : il observa qu'un échantillon de cristaux de tartrate de sodium et d'ammonium racémique était constitué de deux types de cristaux distincts (formés à partir de chacune des molécules énantiomères) ; il put les séparer à la pince en les observant à l'aide d'un microscope.

5.5 • Séparation d'énantiomères

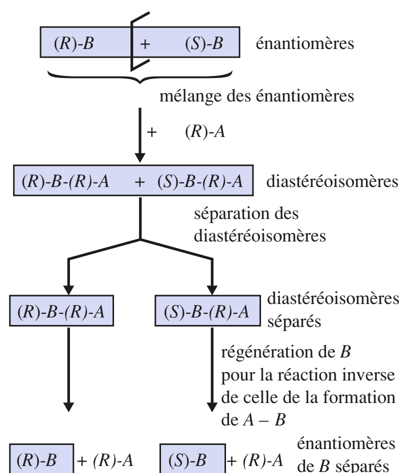
5.5.1. Principe général de la séparation

• La nature fournit souvent les substances chirales sous une seule des configurations énantiomères possibles, donc optiquement actives. Les réactions chimiques peuvent conduire à des substances chirales, mais souvent **en mélange racémique**. Il est souvent nécessaire de séparer les énantiomères obtenus.

La séparation des deux énantiomères d'un mélange racémique est appelée résolution (ou dédoublement) du racémique.

• Deux énantiomères ont les mêmes propriétés physiques en l'absence de lumière polarisée et les mêmes propriétés chimiques tant que le réactif chimique est achiral : ils ne peuvent donc, en général, pas être directement séparés.

• En revanche, deux diastéréoisomères ont généralement des propriétés physiques différentes, ce qui permet de les séparer par exemple par cristallisation fractionnée, par distillation fractionnée, par chromatographie, ...



Doc. 53 Schéma général de la séparation d'énantiomères par formation de diastéréoisomères. Cette méthode a été proposée par Pasteur.

(*) *Ph* représente le groupe phényle $-C_6H_5$ (ou —⌬).

La réaction d'un acide carboxylique sur une amine est très employée. Pour dédoubler une base racémique par ce type de réaction, une configuration chirale d'un acide tel que l'acide tartrique, l'acide malique ou l'acide mandélique (*cf. ex.* 37) peut être utilisée. Pour dédoubler un acide carboxylique racémique, de nombreuses bases optiquement actives et aisément accessibles, car elles existent à l'état naturel, sont utilisées, telles que la brucine, la strychnine ou la quinine (*cf. ex.* 37).
Pour dédoubler un alcool racémique, l'action d'un acide optiquement actif transforme l'alcool en esters diastéréoisomères séparables, par distillation fractionnée par exemple.

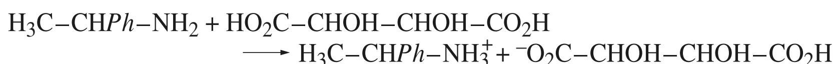
• Pour séparer un mélange de deux énantiomères (*doc*. 53), on peut les faire réagir, par une réaction renversable, avec un réactif chiral de configuration donnée (appelé *réactif résolvant*).

Les diastéréoisomères du mélange obtenu peuvent être séparés. Il s'agit ensuite de libérer séparément chacun des énantiomères. Le choix de l'agent résolvant est important car toutes les étapes doivent avoir d'excellents rendements.

5.5.2. Exemple de résolution de racémique par formation de diastéréoisomères

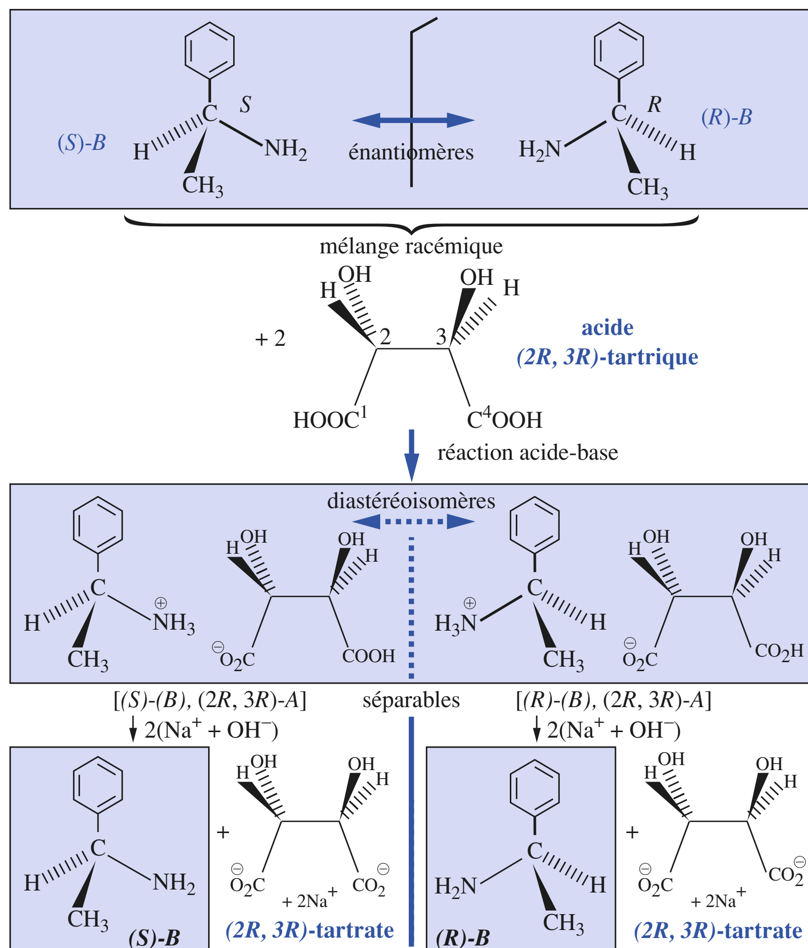
Résolution d'un mélange d'énantiomères *R* et *S* de la 1-phényléthanamine, $H_3C-CHPh^{(*)}-NH_2$, notés (*R*)-*B* et (*S*)-*B*.

La réaction acide-base :



$$H_3C-CHPh-NH_2 + HO_2C-CHOH-CHOH-CO_2H \longrightarrow H_3C-CHPh-NH_3^+ + {}^-O_2C-CHOH-CHOH-CO_2H$$

du mélange d'énantiomères (*R*)-*B* et (*S*)-*B* sur l'acide (2*R*, 3*R*)-tartrique, noté (*R*, *R*)-*A*, donne deux sels d'ammonium diastéréoisomères (*doc*. 54) schématisés [(*R*)-*B*⁺, (*R*, *R*)-*A*⁻] et [(*S*)-*B*⁺, (*R*, *R*)-*A*⁻]. La séparation de ces deux composés est possible par cristallisation fractionnée. Le traitement ultérieur de chaque diastéréoisomère par une base redonne les deux énantiomères de l'amine qui ont été ainsi séparés, et du (2*R*, 3*R*)-tartrate de sodium.



Doc. 54 Schéma du dédoublement de la 1-phényléthanamine,
$H_3C-CHPh-NH_2$
par l'acide (2R, 3R)-tartrique (acide (+)-tartrique).

Remarque

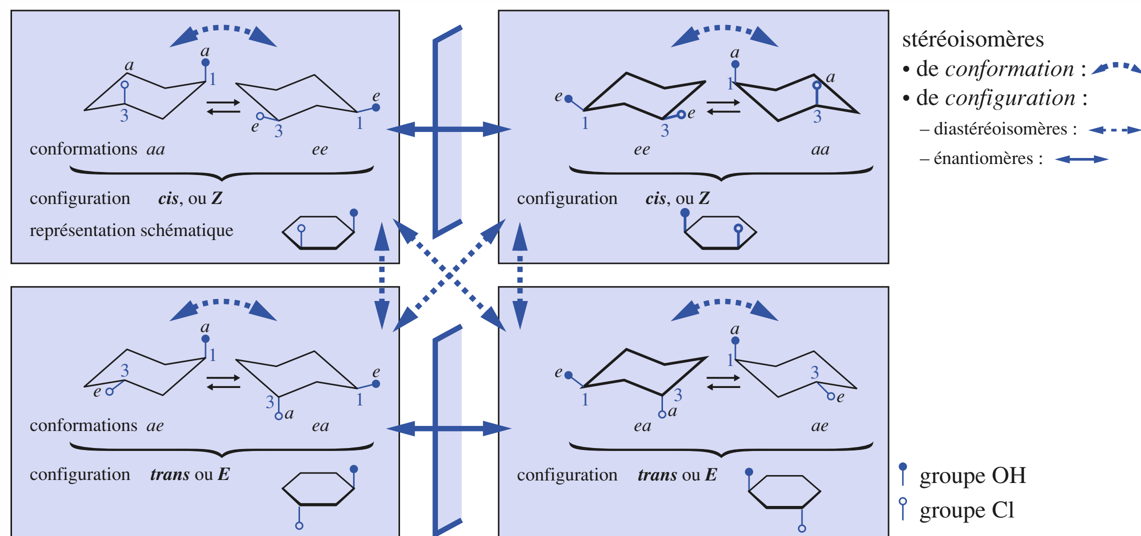
Des énantiomères peuvent actuellement être séparés par chromatographie liquide sous haute performance (HPLC). La phase stationnaire est constituée de silice ou d'alumine greffées avec un composé chiral ; les interactions des deux énantiomères avec la phase stationnaire sont assez différentes pour que les énantiomères soient élués l'un après l'autre. L'industrie pharmaceutique utilise cette méthode de façon préparative par injection périodique du mélange à séparer, la période étant fonction de la durée de séparation.

Pour s'entraîner : ex. 35

APPLICATION 5

Rechercher les stéréoisomères du 3-chlorocyclohexanol ; seules les conformations chaises seront considérées.

On part de la conformation dans laquelle les deux substituants –Cl et –OH sont en position axiale (*doc.* 52). Pour cette première structure, les deux conformations chaise et chaise inverse (non séparables à température ordinaire) ont les deux substituants du même côté du plan moyen du cycle (*cf. doc.* 28) et sont celles de la configuration *cis*, nommée aussi *Z*, du fait que les deux groupes prioritaires des atomes de carbone asymétriques sont en position *cis* par rapport au plan moyen du cycle pris comme plan de référence. Les autres stéréoisomères sont indiqués ci-après ainsi que les relations de stéréoisomérie de configuration.



Doc. 52 Stéréoisomères du 3-chlorocyclohexanol.

6 Configuration et propriétés biochimiques

Les récepteurs olfactifs du nez humain sont chiraux ; ils enregistrent des odeurs différentes avec les énantiomères de certains couples.

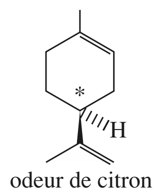
De nombreux exemples montrent que les propriétés biochimiques d'une structure dépendent de sa configuration.

• Le goût et l'odeur, qui nécessitent le contact entre les molécules de la substance et les organes récepteurs du corps, peuvent différer selon la stéréochimie. En 1886, Pasteur remarqua que l'énantiomère dextrogyre de l'asparagine ($H_2N-CO-CH_2-CH(NH_2)-COOH$) a un goût sucré, alors que le lévogyre est amer. Le limonène de configuration *S* a une odeur de citron alors que celui de configuration *R* a une odeur d'orange (*doc.* 55).

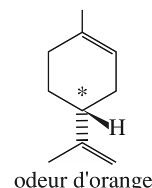
Doc. 55 Exemples de propriétés différentes pour des configurations opposées. ▶

(*) Des sites dits β sont des sites récepteurs d'hormones, comme l'adrénaline, agissant comme stimulateurs du cœur. En se fixant à la place de l'adrénaline, un agent β-bloquant s'oppose à son action.

limonène

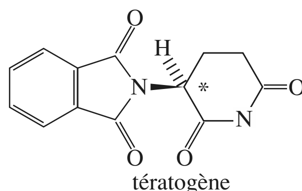


(***S***)

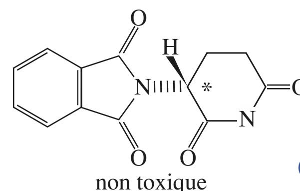


(***R***)

thalidomide

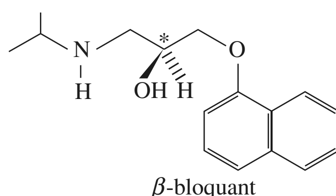


(***S***)

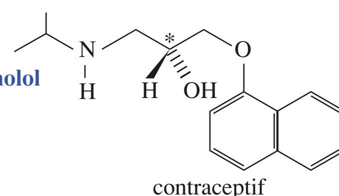


(***R***)

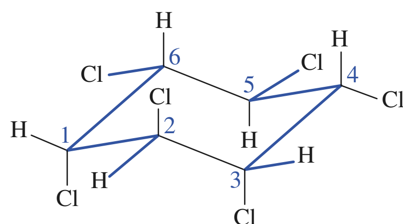
propanolol



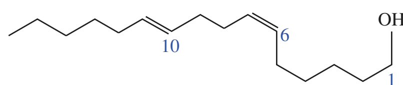
(***S***)



(***R***)



Doc. 56 Structure de la molécule de γ-lindane.



Doc. 57 Structure du (6Z, 10E)-bombykol.

• Les propriétés pharmaceutiques peuvent changer quand la configuration change : la thalidomide de configuration *S* est tératogène (son action sur un embryon peut provoquer des malformations), l'énantiomère *R* est non toxique. Le propanolol *R* est un contraceptif, l'énantiomère *S* est β-bloquant(*) (*doc.* 55).

• Seul l'un des isomères du 1, 2, 3, 4, 5, 6-hexachlorocyclohexane, connu dans le commerce sous le nom de γ-lindane (*doc.* 56), a une activité insecticide.

• Les **phéromones** sont des substances qui jouent le rôle de messager chimique entre les membres d'une même espèce. Le papillon mâle du ver à soie, le *bombyx-mori*, est attiré par une substance émise par la femelle, le bombykol, mais seul l'isomère (6*Z*, 10*E*) (*doc.* 57) est actif.

• Les réactions en présence d'enzymes se font avec une stéréochimie précise. C'est encore Pasteur qui remarqua qu'une moisissure, le *pénicilium glaucum*, cultivée en présence d'acide tartrique racémique, détruit principalement l'énantiomère dextrogyre et laisse intact l'énantiomère lévogyre.

Le marché actuel des composés chiraux dans l'industrie est très important.

CQFR

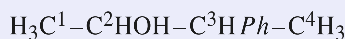
Formules topologiques

Exemples :

formule semi-développée	H, H_3C / C=C / CH_2CH_3, CH_3	OH / $H_3C-CH-C$ / O, H	H, H / C–C / H–C, C–NH_2 / C=C / H, H
formule topologique		OH, O	NH_2

Représentation plane des structures spatiales

Exemple : le 3-phénylbutan-2-ol



représentation de Cram	représentation de Newman
H_3C, CH_3, H, H, OH, *Ph*	CH_3, CH_3, H, H, *Ph*, OH

Conformation, configuration

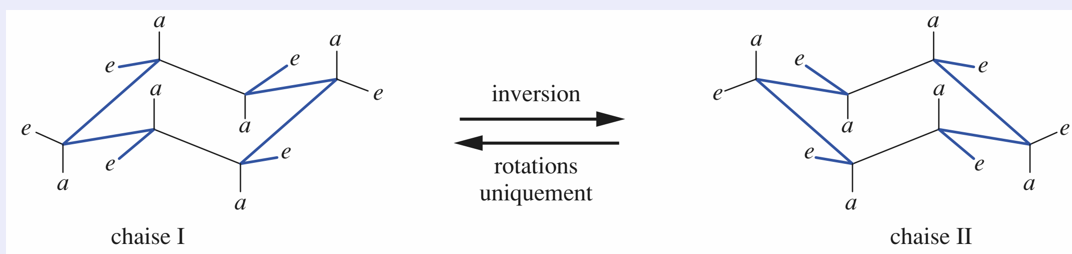
définition	conformation	configuration
d'après la structure : **Les rotations autour de liaisons simples sont possibles mais pas réellement libres.**	les conformations d'une molécule de constitution donnée sont les différentes *dispositions de ses atomes dans l'espace qui ne se différencient que par des rotations autour de liaisons simples* ou de légères torsions.	la configuration d'une molécule de constitution donnée est la *disposition de ses atomes dans l'espace sans tenir compte des dispositions qui ne diffèrent que par des rotations autour de liaisons simples.*
exemples :	composé de configuration donnée dans des conformations différentes : éclipsée (CH_3, CH_3, H, H, OH, *Ph*) ; décalée (CH_3, H, CH_3, H, OH, *Ph*)	couples de composés de configurations différentes : (deux alcènes) et ; H_3C, H, H, OH, O et H_3C, H, HO, H, O

définition	conformation	configuration
deux structures de même constitution :	de même configuration mais de conformations différentes : – sont détectables (techniques spectrales) mais non séparables ; – sont celles d'une molécule correspondant à un corps pur ; – sont appelées isomères de conformation.	de configurations différentes : – sont séparables ; – sont celles des molécules distinctes ; – sont appelées isomères de configuration.
pour passer :	d'une conformation à une autre, il suffit de rotations autour de liaisons simples.	d'une configuration à une autre, il faut rompre des liaisons (et en former de nouvelles).
aspect énergétique :	la barrière énergétique pour passer d'une conformation à une autre est très faible (5 à 50 $kJ.mol^{-1}$) ; elle peut être franchie à température ambiante du fait de l'agitation thermique.	la barrière énergétique pour passer d'une configuration à une autre est élevée (de l'ordre de l'énergie de dissociation d'une liaison, 250 à 400 $kJ.mol^{-1}$).

On désigne par **conformère** une conformation correspondant à un minimum significatif d'énergie potentielle.

Conformations chaises du cyclohexane, éventuellement substitué

• *Liaisons axiales C–a et équatoriales C–e*



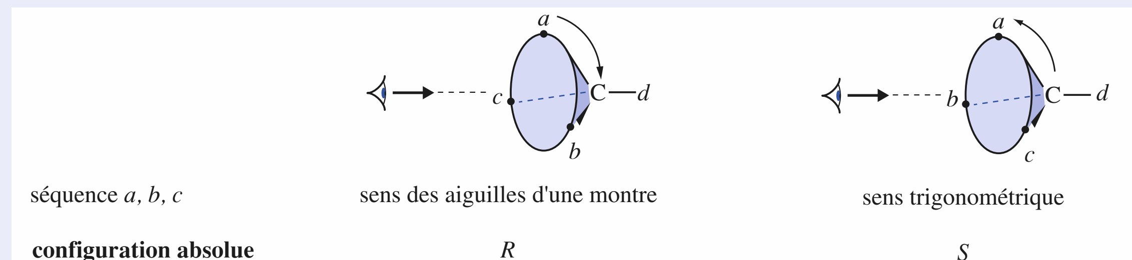
• L'inversion entre conformations chaises transforme une liaison axiale en liaison équatoriale et inversement.

• Un gros substituant favorise la conformation où il est équatorial.

Désignation des configurations

• **Classement des groupes substituants** par priorité décroissante $a > b > c > d$ selon le nombre atomique décroissant de l'atome lié. En cas d'indétermination, jusqu'à la première différence, comparer au rang 2 les atomes classés respectivement dans leur ordre décroissant de priorité, puis au rang 3 les atomes de la branche prioritaire, puis ceux de la branche de seconde priorité, etc.

• ***Configuration R, S***

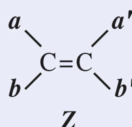


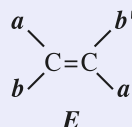
• ***Configuration Z, E***

a > *b*

et *a'* > *b'*

configuration





Chiralité

• Propriété d'un *objet* de ne *pas être superposable à son image dans un miroir plan.*

• Un objet possédant *un plan ou un centre de symétrie* est *achiral.*

• Un *atome tétragonal asymétrique* possède *quatre groupes substituants différents*. Une structure possédant un *unique atome asymétrique* est *chirale*. Une structure possédant plusieurs atomes asymétriques peut être achirale.

• Une substance formée de molécules chirales toutes identiques est *optiquement active* : elle fait tourner le plan de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement.

• *Le mélange équimolaire de deux énantiomères est appelé racémique* ; il est optiquement inactif.

Stéréoisomérie

Isomérie entre structures de même constitution et qui diffèrent donc par la position de leurs atomes dans l'espace.

• On distingue les stéréoisomères de conformation des stéréoisomères de configuration.

• *Deux stéréoisomères de configuration, A* et *B*, sont :
– soit *énantiomères* si l'image de *A* dans un miroir plan n'est pas superposable à *B*, même après des rotations autour de liaisons simples,
– soit *diastéréoisomères* dans le cas contraire.

• *La séparation des énantiomères* (*R*)-*A* et (*S*)-*A* d'un mélange peut être réalisée *en les faisant réagir avec une substance chirale* (*R**)-*B* : les produits ioniques ou covalents obtenus schématisés (*R*)-*A*-(*R**)-*B* et (*S*)-*A*-(*R**)-*B* sont *diastéréoisomères* et peuvent être séparés, en général par cristallisation fractionnée ou distillation fractionnée. La décomposition des diastéréoisomères séparés redonne ensuite les énantiomères. La réaction d'une amine avec un acide carboxylique, donnant un carboxylate d'alkylammonium, est une réaction souvent utilisée dans ce but.

• Le couple d'énantiomères (R, R) et (S, S) est noté (R*, R*), il constitue le couple **like**. Le couple d'énantiomères (R, S) et (S, R) est noté (R*, S*), il forme le couple **unlike**.

• Un stétéoisomère possédant deux atomes de carbone asymétriques et présentant un plan de symétrie est dit **méso** ; il est achiral.

Applications directes du cours

REPRÉSENTATIONS PLANES

Formules développées planes et formules topologiques (ex. 1 à 3)

1 Donner une formule topologique correspondant aux formules développées suivantes.
Ph désigne le groupe phényle C_6H_5- de formule semi-développée :

HC(–CH=CH–)(=CH–CH=)C–

a. $H_3C-CH(CH_3)-CH_2-O-CH=CH_2$

b. myrcène : $(CH_3)_2C=CH-CH_2-CH_2-C(=CH_2)-CH=CH_2$

c. aspartame (édulcorant) :
$HOOC-CH_2-CH(NH_2)-CO-NH-CH(CO_2CH_3)-CH_2Ph$

d. chloramphénicol (antibiotique) :
$O_2N-C_6H_4-CHOH-CH(CH_2OH)-NHCOCHCl_2$

2 Donner la formule semi-développée plane correspondant aux formules topologiques suivantes :

a. anhydride éthanoïque :

b. méthacrylate de méthyle :

c. pyrrole :

d. carvone :

3 Donner la formule semi-développée plane et la formule topologique des composés suivants :

a. 1-phényléthanone ;

b. acide téréphtalique (ou acide benzène-1,4-dicarboxylique) ;

c. linalol : 3,7-diméthylocta-1,6-dién-3-ol.

Représentation plane (Cram, Newman) des structures spatiales (ex. 4 et 5)

4 Donner la représentation de Newman des molécules suivantes données en représentation de Cram (respecter la conformation) :

a. H_3C, H, H_3C / CH_2CH_3, H, OH

b. OH, H, H_3C / CHO, H, CH_3

c. H, CH_3 / H, OH
phéromone d'agrégation du scarabée de l'aulne

d. H_3C, H, OH / H, CH_3, CO_2H

5 Donner la représentation de Cram des molécules suivantes dessinées en représentation de Newman (respecter la conformation) :

a. OH, CH_3, Cl, H, CH_3, CH_2CH_3

b. OH, H_3C, H, H_3CH_2C, H, OH

c. Br, H, H_3C, H, OH

d. OCH_3, H, H_3C, $(CH_3)_2HC$, CH_2CH_3, CH_3

CONFORMATIONS

6 Rappeler la définition d'une conformation et donner la représentation de Newman et de Cram de deux conformations différentes pour trois exemples concrets de molécules.

7 *Parmi les composés suivants, indiquer ceux qui peuvent présenter plusieurs conformations et, le cas échéant, en représenter deux particulières, alternativement en représentation de Cram et en projection de Newman :

a. hydrazine H_2N-NH_2 ; **b.** hydroxylamine NH_2OH ;
c. trichlorométhane ; **d.** acide éthanoïque ;
e. cyclohexanol (représentation de Newman seulement).

8 **1 •** Préciser les conformations particulières de la molécule de propane et situer leurs énergies relatives.

2 • Représenter l'allure de la courbe de variation de l'énergie potentielle de la molécule de propane en fonction de l'angle de torsion pour des rotations autour de l'axe C^1-C^2.

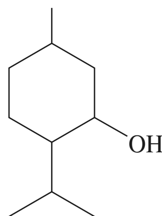
9 ***1 •** Préciser les conformations particulières de la molécule de 2-méthylbutane et situer leurs énergies rela-tives.

2 • Représenter l'allure de la courbe de variation de l'énergie potentielle de la molécule de 2-méthylbutane en fonction de l'angle de torsion pour des rotations autour de l'axe C^2-C^3.

Conformations du cyclohexane (ex. 10 et 11)

10 Dans la structure du γ-lindane, donnée au *document* 56, préciser pour chaque atome de carbone la nature axiale ou équatoriale des différentes liaisons carbone-chlore.

11 Donner la représentation perspective en conformation chaise du menthol, dont la formule topologique est :



sachant que les trois substituants du cycle sont en position équatoriale.
Représenter la conformation obtenue par inversion de cette conformation chaise.
Laquelle de ces deux conformations est la plus stable ? Justifier.

CONFIGURATION

12 Rappeler la définition d'une configuration.
Donner des exemples concrets de nature différente de deux configurations correspondant à une même formule de constitution.

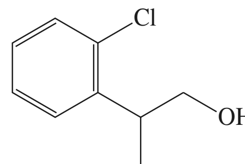
13 Existence d'atomes de carbone asymétriques

Indiquer, dans la structure des composés suivants, les éventuels atomes de carbone asymétriques :

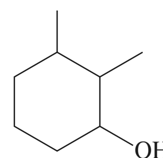
1 • a. 2-méthylbutan-1-ol ; **b.** pentan-3-ol ;
c. pentan-2-ol ; **d.** acide 2-aminopropanoïque ;
e. 2-chloropentan-3-ol.

2 • a. 3-méthylcyclopentan-1-ol ;
b. 1-méthylcyclohexan-1-ol ;
c. 1,2-diméthylcyclobutane.

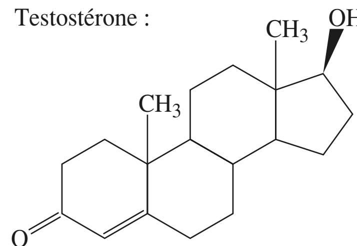
3 • a.



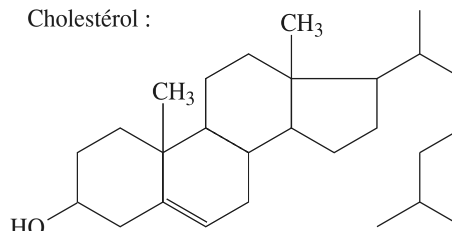
b.



c.

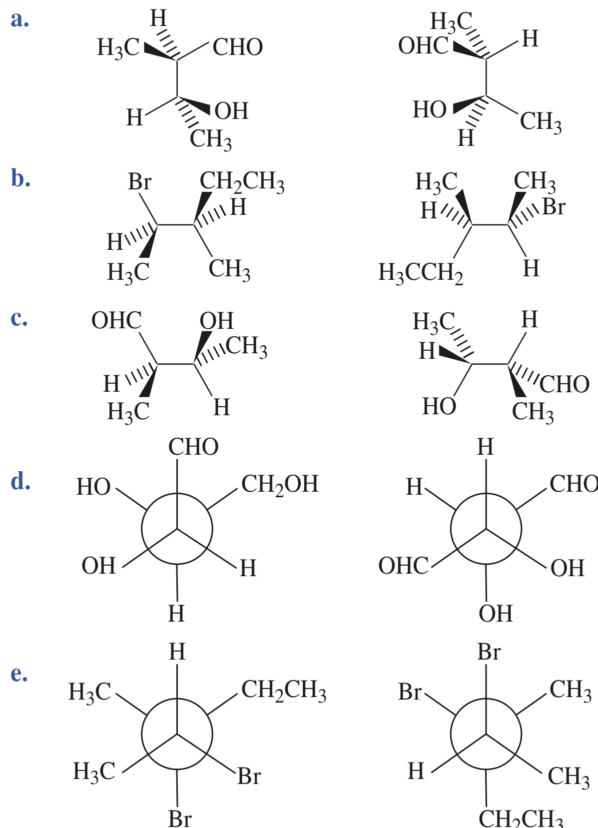


d.

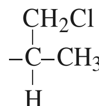


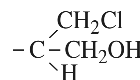
14 *Conformation – configuration

Les couples de composés suivants sont-ils stéréoisomères ? Préciser s'il s'agit de stéréoisomères de conformation ou de configuration.

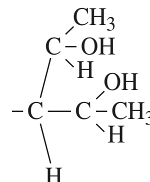


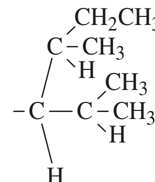
d.





e.



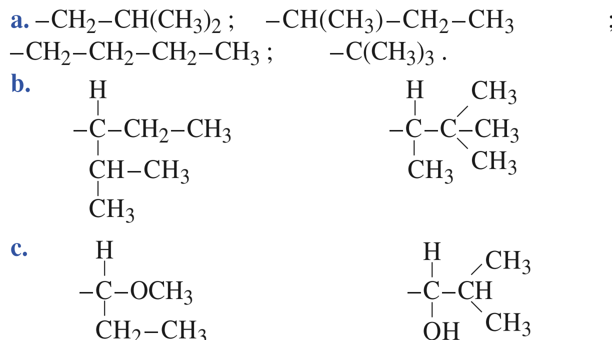


Classement de groupes selon la règle séquentielle C.I.P. (ex. 15 et 16)

15

Classer les groupes suivants dans l'ordre décroissant de priorité selon la règle séquentielle :

a. $-CH_2-CH(CH_3)_2$; $-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$; $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$; $-C(CH_3)_3$.



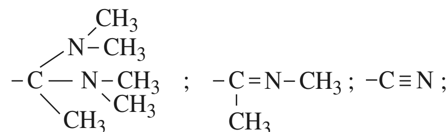
16

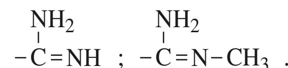
*Classer les groupes suivants dans l'ordre décroissant de priorité selon la règle séquentielle :

a. $-CH{=}CH_2$; $-CH_2I$; *ortho*méthylphényle (avec H_3C) ; $-C{\equiv}C-CH_3$.

b. $-CHO$; $-COOH$; $-CH_2NH_2$; $-CONH_2$; $-COCH_3$.

c.



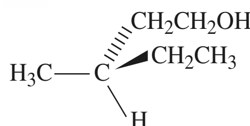


Configuration absolue *R*, *S* d'un atome de carbone asymétrique (ex. 17 à 20)

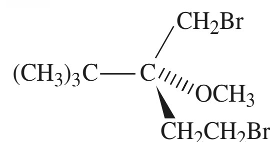
17

Déterminer la configuration absolue des molécules suivantes :

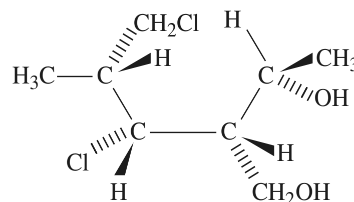
a.



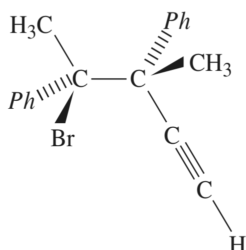
b.



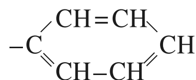
c.



d.



Ph représente le groupe phényle $-C_6H_5$:



18 **1 •** Donner, avec justification, la représentation de Cram de la molécule d'acide (2*R*, 3*S*)-2,3-dihydroxybutanoïque.

2 • Donner, avec justification, la représentation en projection de Newman de la molécule de (2*S*, 3*R*)-3-chloropentan-2-ol.

19 La molécule de 3-hydroxybutanal comporte-t-elle des atomes de carbone asymétriques ? Si oui, représenter la molécule en représentation conventionnelle de Cram, l'atome de carbone asymétrique (ou les atomes de carbone asymétriques) ayant la configuration *S*.

20 La synthèse de la (*S*)-1-phénylpropan-2-amine (***A***) est envisagée à partir de l'acide (*S*)-2-méthyl-3-phénylpropanoïque, (***B***).

1 • Indiquer la formule semi-développée de (***A***) et (***B***).

2 • Représenter chacun de ces composés en projection de Newman en justifiant leur configuration absolue.

21 **Activité optique**

Le pouvoir rotatoire d'une substance est de + 120°.

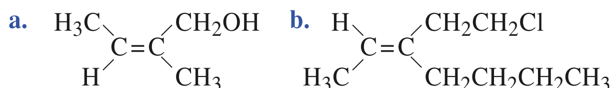
1 • La substance est-elle dextrogyre ou lévogyre ?

2 • Quelle expérience complémentaire l'expérimentateur peut-il effectuer pour conforter sa réponse ?

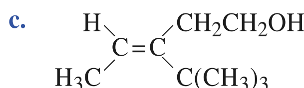
Configuration *Z* ou *E* d'une liaison éthylénique (ex. 22 à 24)

22 Déterminer la configuration *E* ou *Z* des molécules suivantes :

a. **b.**



c.

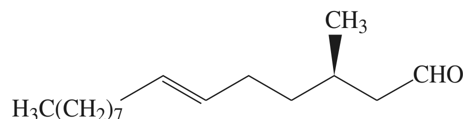


23 Représenter les formules topologiques des molécules suivantes :

a. acide (*Z*)-2-méthylbut-2-énoïque ;

b. acide (2*E*, 4*Z*)-hexa-2,4-diénoïque.

24 Déterminer la configuration absolue de la molécule suivante :



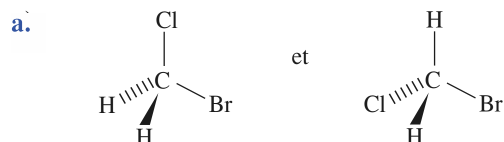
STÉRÉOISOMÉRIE

Relation de stéréoisomérie (ex. 25 et 26)

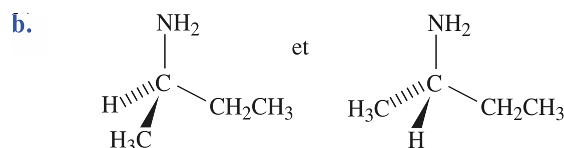
25 Déterminer la relation de stéréoisomérie entre les configurations de l'*exercice* 14. Préciser les configurations absolues.

26 Attribuer à chaque paire de molécules représentées le terme qui la définit : conformations, énantiomères, diastéréoisomères ou identiques.

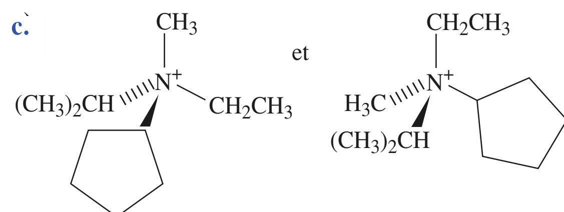
a.

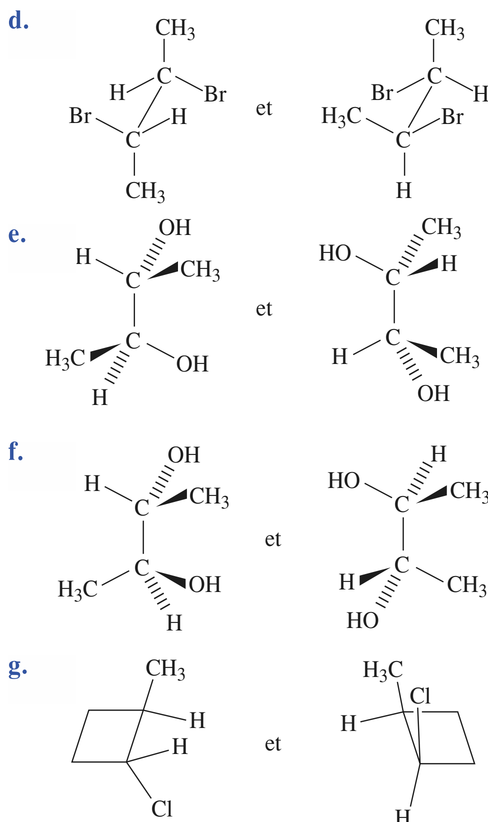


b.



c.





Double liaison (ex. 27 et 28)

27 Les molécules suivantes ont-elles des stéréoisomères ? Indiquer, le cas échéant, les structures et les configurations absolues de ces stéréoisomères.

a. pent-2-ène ; **b.** 1,2-dichloroéthène CHCl=CHCl ;

c. *N*-méthyl-1-méthylpropanimine $H_3C{-}CH_2{-}C(CH_3){=}N{-}CH_3$;

d. CHCl=CH−CH=CHCl .

28 **1 • a.** Le géraniol est un constituant de nombreuses huiles essentielles extraites d'un grand nombre de plantes ; il est en partie responsable du parfum de la rose (il est extrait de ces fleurs) ; sous forme d'ester, il est présent dans les feuilles de géranium. Le géraniol est l'isomère *E* du 3,7-diméthylocta-2,6-dién-1-ol. Donner la représentation topologique du géraniol montrant sa stéréochimie.

b. Le nérol est une substance naturelle stéréoisomère du géraniol. Représenter la structure du nérol.

2 • La phéromone sexuelle d'un papillon de nuit est le (2*Z*, 6*E*)-3-éthyl-7-méthyldéca-2,6-dién-1-ol. Représenter sa structure.

29 Atome asymétrique sans cycle

Déterminer les stéréoisomères de configuration :

a. du 2,3-dichloropentane ;

b. du 2,3-dichlorobutane.

Préciser les configurations absolues. Indiquer les relations de stéréoisomérie entre eux.

Atome asymétrique avec cycle (ex. 30 à 33)

30 *Déterminer le nombre de stéréoisomères possibles pour les molécules présentées dans l'*exercice* 13. Indiquer les configurations absolues pour l'un des stéréoisomères.

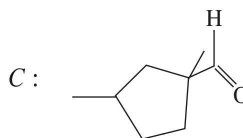
31 Rechercher les stéréoisomères des 2-chlorocyclo-hexanols. Indiquer les relations de stéréoisomérie entre eux. Pour chaque configuration, considérer les deux conformations chaises possibles et préciser la position des substituants

32 Combien chacun des composés *A*, *B*, *C* et *D* peut-il présenter de configurations ?

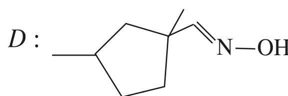
A : 1-chloro-4-méthylcyclohexane ;

B : 4-méthylcyclohex-1-ène ;

C :

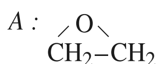


D :

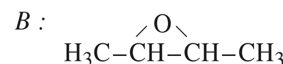


33 Indiquer le nombre de stéréoisomères des molécules *A*, *B* et *C* représentées ci-après et préciser s'ils sont chiraux. Représenter un stéréoisomère de chacune des molécules en plaçant le cycle dans le plan de la feuille et donner sa configuration absolue.

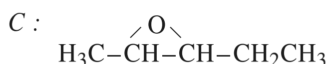
A :



B :



C :



Exercices

34 Double liaison C=C et atome de carbone asymétrique

1 • Recherher les stéréoisomères de configuration du pent-3-én-2-ol. Indiquer les configurations absolues et les relations de stéréoisomérie.

2 • Mêmes questions pour le 4,5-diméthylhept-2-ène.

35 Séparation d'énantiomères

1 • Qu'appelle-t-on résolution d'un racémique ?

2 • Donner le schéma de principe de séparation des énantiomères de l'acide 2-phényl-3-méthylbutanoïque à l'aide de (*R*)-1-phényléthanamine. Dans un mélange eau-éthanol, seul le produit *RR* cristallise. Quelle technique expérimentale semble-t-il judicieux de retenir ? Préciser les configurations absolues. Les deux énantiomères sont-ils obtenus purs ?

Utilisation des acquis

36 Conformations du cycle cyclohexanique

Représenter en perspective les deux conformations chaises de la molécule de phénylcyclohexane. Laquelle est la plus stable ? Justifier.
La préférence conformationnelle du groupe phényle est de 13,0 $kJ.mol^{-1}$. Rappeler la définition de cette grandeur et situer sur un axe d'énergie potentielle les deux conformations.

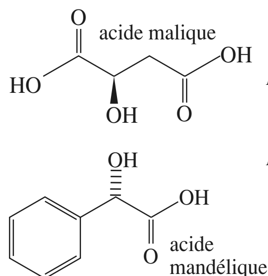
Atomes de carbone asymétriques et configuration *R* ou *S* (ex. 37 à 43)

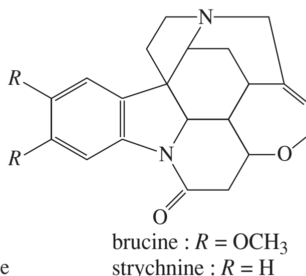
37

*Indiquer, dans la structure des composés suivants, quels sont les atomes de carbone asymétriques éventuels. Combien de stéréoisomères correspondent à chaque composé ?

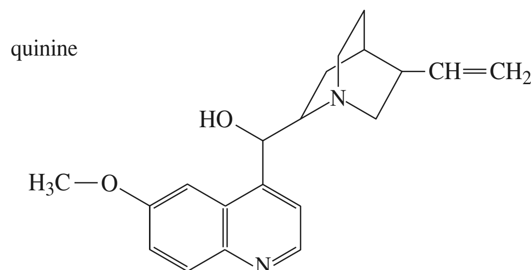
a. acide malique ; **b.** acide mandélique ;

c. brucine ; **d.** quinine.

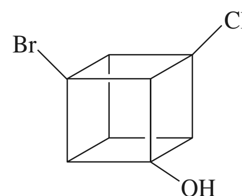




brucine : $R = OCH_3$
strychnine : $R = H$



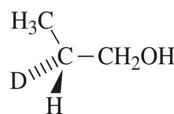
e.



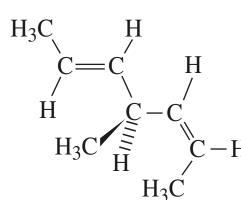
38

Déterminer la configuration absolue des molécules suivantes (D représente le deutérium ^2H) :

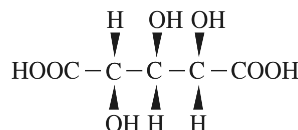
a.



b.

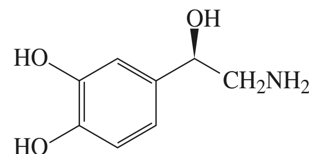


c.



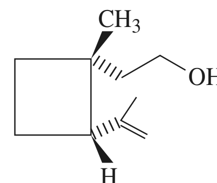
39

La configuration de la (–)-Noradrénaline : est-elle *R* ou *S* ?

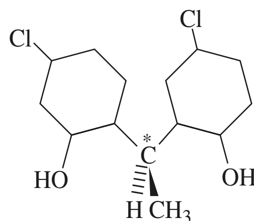


40

Le grandisol est la phéromone sexuelle de *l'Anthonomus grandis*, insecte provoquant des dégâts importants dans les champs de coton.
Préciser les configurations absolues des atomes de carbone asymétriques de la molécule de grandisol.

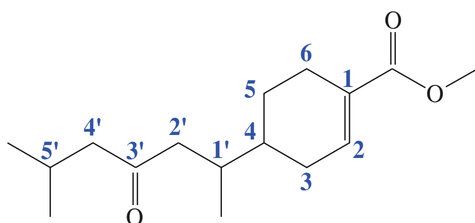


41 *Combien d'atomes de carbone asymétriques possède la structure suivante ?



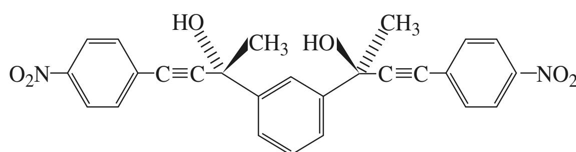
Déterminer la configuration absolue de l'atome de carbone marqué d'un astérisque.

42 Dessiner, à l'aide de la représentation de Cram, la forme biologiquement active de la juvabione, substance isolée dans certaines plantes, dérivé terpénique de formule :



La configuration absolue des centres asymétriques est 4*R*, 1'*S* (la liaison C$^{1'}$–C$^{2'}$ sera placée dans le plan de la feuille).

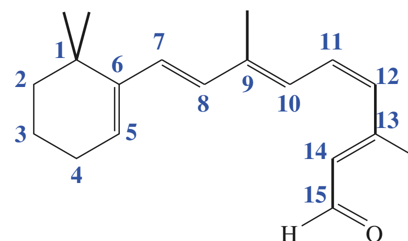
43 **Déterminer les atomes de carbone asymétriques de la structure suivante et indiquer leur configuration absolue.



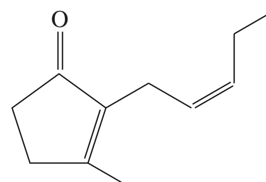
44 Configurations *Z* et *E*

Indiquer la stéréochimie des doubles liaisons des molécules suivantes.

a. La molécule est formée par isomérisation du rétinal, dans l'une des phases du mécanisme de la vision (*cf. ci-après*).



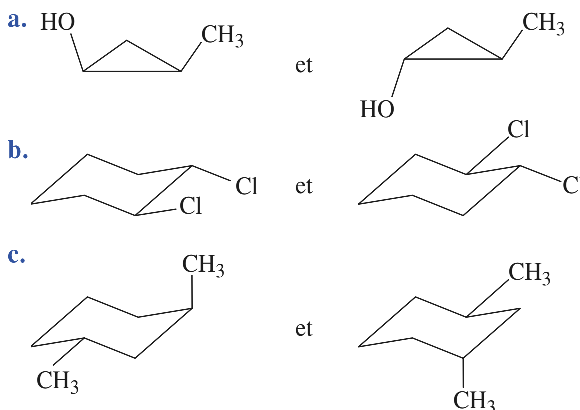
b. La jasmone :



représente 2 % de l'huile essentielle de jasmin.

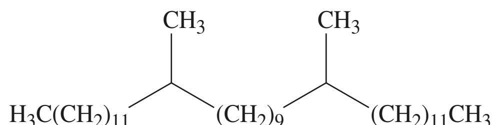
45 *Relation de stéréoisomérie pour des composés cycliques

Déterminer la relation de stéréoisomérie entre les structures suivantes :



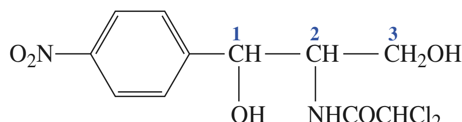
Atomes asymétriques sans cycle (ex. 46 à 48)

46 La mouche tsé-tsé est un vecteur important du trypanosome qui transmet à l'homme la maladie du sommeil. Pour combattre cette maladie, la solution consiste à piéger, grâce à une phéromone, la mouche responsable. La phéromone sexuelle *A* est une substance chimique capable de dérouter les insectes mâles quant à la localisation de leurs femelles.



Combien la phéromone *A* présente-t-elle de stéréoisomères ? Justifier la réponse.

47 Le chloramphénicol *A* est un antibiotique utilisé contre la fièvre typhoïde. Sa structure est la suivante :



Le produit biologiquement actif est un des isomères que présente cette molécule.

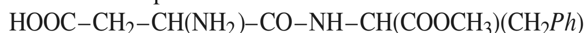
1 • Combien de stéréoisomères de configuration présente *A* ?

2 • Représenter ceux-ci selon l'axe C^1-C^2, soit en perspective, soit selon Newman.

3 • Donner l'ordre des préséances (Cahn-Ingold-Prelog) pour chaque centre asymétrique et en déduire la configuration des différents stéréoisomères.

4 • Indiquer les relations entre les différents stéréoisomères.

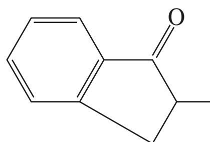
48 L'aspartame est un édulcorant, substitut du sucre. Seul l'énantiomère (*S*, *S*) a un goût sucré. Son pouvoir sucrant est 160 fois celui du sucre.
Représenter la configuration (*S*, *S*).
Formule de l'aspartame :


$HOOC-CH_2-CH(NH_2)-CO-NH-CH(COOCH_3)(CH_2Ph)$

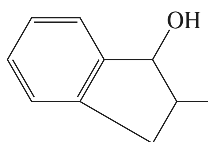
Atome asymétrique avec cycle (ex. 49 à 52)

49 Les structures *A* et *B* suivantes possèdent-elles des stéréoisomères ? Si oui, combien ? Justifier.

A :

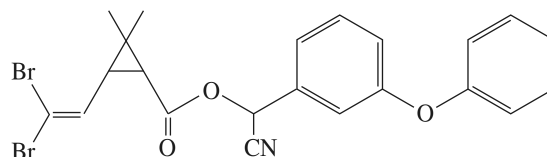


B :



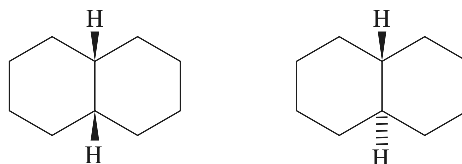
50 *Déterminer les stéréoisomères de configuration des inositols, ou cyclohexanehexa-1,2,3,4,5,6-ols.
Comparer le nombre trouvé au nombre maximum de stéréoisomères d'une structure ayant le même nombre d'atomes de carbone asymétriques.

51 La deltamétrine est un insecticide dont la production mondiale atteint 500 tonnes par an. Seule la molécule de configuration *R*, *R* pour les atomes du cycle et *S* pour le troisième atome de carbone asymétrique, possède les propriétés insecticides, les autres stéréoisomères étant inactifs.
Représenter la configuration active. Combien y a-t-il de stéréoisomères ?
Formule de la deltamétrine :



52 **Décalines

Quand deux cycles cyclohexaniques en conformation chaise sont accolés le long d'une liaison C–C, deux structures bicycliques sont obtenues : les décalines ou bicyclo[4,4,0]décanes *A* et *B*, correspondant aux formules topologiques suivantes :



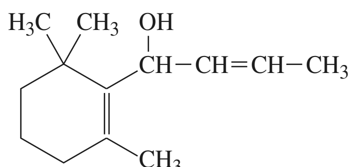
1 • Donner la représentation perspective de ces deux molécules. Expliquer pourquoi la première peut donner lieu à un équilibre entre deux conformères, alors que la seconde ne le peut pas.

2 • Préciser, dans chaque cas, la nature axiale ou équatoriale des liaisons C–C issues des atomes de carbone de la jonction. En déduire la désignation *cis* ou *trans* des structures *A* et *B*. Ces deux structures sont-elles deux conformations ou deux configurations ?

3 • Quelle est la plus stable des structures *A* et *B* ? Justifier.

Atome asymétrique et double liaison (ex. 53 et 54)

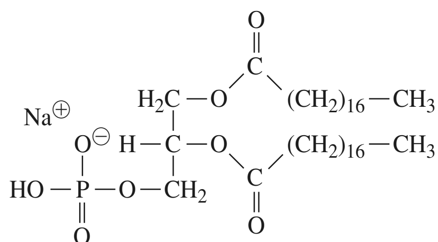
53 Représenter les stéréoisomères de configuration de la structure suivante :



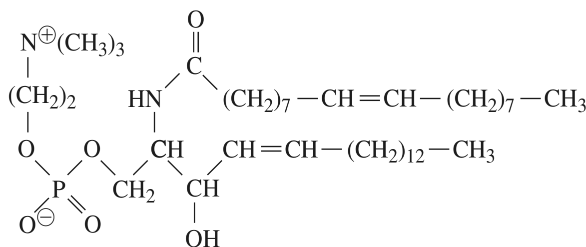
Indiquer toutes les configurations dans la convention de Cahn, Ingold et Prélog. Préciser les relations de stéréoisomérie entre ces configurations.

54 Indiquer pour les lipides complexes suivants les stéréoisomères de configuration possibles.

1 • Un phospholipide, constituant de la paroi cellulaire :

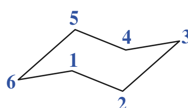


2 • Une sphingomyéline, présente dans les cellules nerveuses :



55 *Analyse stéréochimique

1 • Représenter le (1*R*, 2*R*)-1,2-diméthoxycyclohexane dans la conformation chaise suivante :



Pour des raisons de clarté sur le cycle, outre les substituants méthoxyle notés sous la forme condensée $-OCH_3$, ne seront représentés que les atomes d'hydrogène portés par les atomes de carbone 1, 2, 3 et 6.

2 • a. Montrer qu'il existe un autre conformère de cette molécule.

b. Représenter l'équilibre conformationnel.

c. Quel est le conformère le plus stable ? Justifier la réponse.

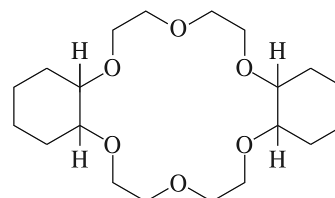
Dans tout ce qui suit, un seul conformère sera considéré pour chacun des composés qui seront décrits.

3 • a. Montrer qu'il existe deux autres stéréoisomères pour le 1,2-diméthoxycyclohexane.

b. Quelle relation d'isomérie existe-t-il entre ces trois stéréoisomères ?

c. Utiliser une nomenclature de type « *cis-trans* » pour décrire ces trois isomères.

4 • a. Déterminer les stéréoisomères du dicyclohexyl-18-couronne-6 :



Préciser si les molécules sont chirales et les relations de stéréoisomérie entre elles.

b. En pratique, seuls deux isomères sont obtenus à la suite d'une réaction de réduction : les atomes d'hydrogène de jonction des cycles (c'est-à-dire ceux qui sont représentés ci-dessus) sont en position *cis* (au sens de la question **3) c**). L'isomère possédant un centre de symétrie est noté *A*, l'autre est noté *B*. Identifier les isomères *A* et *B* dans les représentations qui ont été données.

56 *Analyse organique élémentaire et recherche d'isomères

Une masse de 36 mg d'un liquide organique ne contenant que du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène, est vaporisée dans un tube eudiométrique contenant un excès de dioxygène. Après passage de l'étincelle électrique, il est trouvé que la combustion a nécessité 61,6 cm^3 de dioxygène et donné 44,8 cm^3 de dioxyde de carbone absorbable par une solution d'hydroxyde de potassium. Les volumes des gaz ont été mesurés dans les conditions normales. Dans ces conditions, le volume molaire est de 22,4 $L.mol^{-1}$. La densité de vapeur, par rapport à l'air, de la substance étudiée est 2,5.

1 • Déterminer la formule brute de cette substance.

2 • Déterminer le nombre et la nature possible des insaturations de cette substance.

3 • Rechercher tous les isomères de cette substance, sans considérer les énols (possédant un groupe hydroxyle OH porté par un atome de carbone trigonal d'une double liaison C=C).

7 Réactivité de la double liaison carbone-carbone

OBJECTIFS

- Connaître les notions d'électrophilie et de nucléophilie.
- Savoir nommer les alcènes.
- Savoir définir et reconnaître les acides et bases de Levis.
- Connaître les réactions d'addition électrophile ionique des dihalogènes, des halogénures d'hydrogène et de l'eau sur une double liaison C=C (avec mécanisme).
- Connaître la réaction d'addition radicalaire du bromure d'hydrogène (avec mécanisme) sur une liaison C=C.
- Connaître les caractéristiques régiosélectives ou stéréosélectives de ces réactions.
- Connaître la réaction de rupture sélective d'une double liaison C=C par ozonolyse.

PRÉREQUIS

- Formules et noms des alcènes (*cf.* 1re *S*).
- Passage d'un groupe caractéristique à un autre (*cf.* 1re *S*).
- Prévision de la géométrie par la méthode V.S.E.P.R. (*cf. chap.* 2).
- Stéréochimie (*cf. chap.* 6).
- Cinétique chimique (*cf. chap.* 3,4 *et* 5).

INTRODUCTION

La double liaison carbone-carbone, C = C *, se rencontre dans les alcènes et, plus généralement, dans les dérivés éthyléniques. Les alcènes sont peu fréquents à l'état naturel, mais de nombreux produits naturels, d'origine animale ou végétale, contiennent des molécules possédant une liaison* C = C *. Ainsi, les « huiles essentielles », constituants odorants des plantes, extraits par chauffage modéré ou entraînement à la vapeur, contiennent de nombreux terpènes, de formule brute* $C_{10}H_{16}$*. De nombreuses phéromones comportent une ou plusieurs doubles liaisons de configuration déterminée.*

Les dérivés éthyléniques sont importants du fait de leur réactivité grande et variée ; les premiers termes des alcènes, **éthène** *et* **propène** *en particulier, sont des intermédiaires de synthèse ou* **synthons** *importants, principalement dans la synthèse des polymères (polyéthylène, polypropylène, polychlorure de vinyle).*

1 Les composés à double liaison C=C

1.1 • Alcènes, cyclènes, dérivés éthyléniques

Un *alcène* est un *hydrocarbure à chaîne ouverte* dont la molécule possède *une double liaison* C = C. La formule brute d'un alcène est C_nH_{2n}.

Dans l'industrie, les alcènes (*doc.* 1 a) sont appelés *oléfines* (du latin *oleum*, huile, et *facere*, faire) parce que de nombreux alcènes donnent des huiles par des réactions d'addition sur la double liaison C = C.

La formule d'un alcène est la même que celle d'un cyclane (hydrocarbure monocyclique ne possédant que des liaisons simples carbone-carbone et carbone-hydrogène). Un hydrocarbure possédant deux doubles liaisons est un alcadiène (*doc* 1 b).

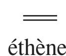
Un **cyclène** est un hydrocarbure cyclique possédant une double liaison dans le cycle. Le cyclopentène et le cyclohexène en sont des exemples (*doc.* 1 c).

On appelle *dérivé éthylénique* un composé dont la structure possède au moins une double liaison C = C (*doc.* 1 d).

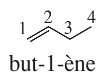
Un dérivé éthylénique peut posséder d'autres groupes fonctionnels (alcool, aldéhyde, ...). Le (*E*)-hex-2-énal, qui est la phéromone[(*)] d'alarme émise par certaines fourmis, est un exemple de dérivé éthylénique (*doc.* 1 d)

(*) Les phéromones sont des substances chimiques secrétées par des animaux et servant à la communication au sein d'une même espèce. Il existe des phéromones d'attraction sexuelle, de pistage, d'alarme, de défense, de rassemblement, etc.

a) Alcènes

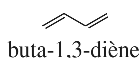

éthène


propène

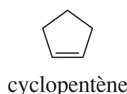


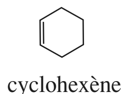
but-1-ène

b) Polyène

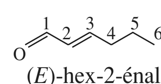

buta-1,3-diène

c) Cyclènes

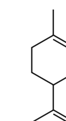

cyclopentène

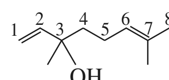

cyclohexène

d) Composés éthyléniques



(*E*)-hex-2-énal


limonène (essence de citron)



linalol (essence de lavande) 3,7-diméthylocta-1,6-dién-3-ol

Doc. 1 Exemples de dérivés éthyléniques.

Les propriétés des liaisons C = C des dérivés éthyléniques sont généralement les mêmes que celles des alcènes.

La nomenclature des alcènes vue en classe de Première S est rappelée en *annexe* 6. Comme dans le chapitre précédent, les noms des dérivés éthyléniques rencontrés sont indiqués.

D'après les dernières recommandations de l'*U.I.C.P.A.* (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée), l'hydrocarbure $H_2C=CH_2$ est nommé éthène ; le mot éthylène désigne le groupe substituant divalent $-CH_2-CH_2-$, de même que le groupe $-CH_2-$ est appelé méthylène. La dénomination « éthylène » pour l'hydrocarbure $H_2C=CH_2$ sera sans doute encore un certain temps utilisée et rencontrée.

1.2 • Caractéristiques physiques des alcènes

1.2.1. État physique

Dans les conditions ordinaires, les alcènes sont des gaz jusqu'en C_4, puis des liquides peu denses et volatils (*doc.* 2, page suivante).

dérivé éthylénique	formule topologique	θ_{fus} (°C)	θ_{vap} (°C)	densité du liquide à 20 °C
éthène	$H_2C{=}CH_2$	– 169,1	– 103,7	–
propène		– 185,0	– 47,6	–
but-1-ène		– 185	– 6,1	–
(*Z*)-but-2-ène		– 139	4	–
(*E*)-but-2-ène		– 105	1	–
2-méthylpropène		– 140	– 6,6	–
pent-1-ène		– 138,0	30,2	0,641
2-méthylbut-2-ène		– 123,0	38,4	0,662
hex-1-ène		– 98,0	63,5	0,674
hept-1-ène		– 119,7	94,9	0,697
cyclopentène		– 98,3	44,1	0,774
cyclohexène		– 104,0	83,1	0,811

Doc. 2 Données physiques relatives à quelques alcènes et cyclènes.

1.2.2. Miscibilité

Les alcènes sont insolubles dans l'eau, mais miscibles aux alcanes et aux halogénoalcanes(*) homologues.

(*) Dérivés des alcanes par substitution d'atomes d'hydrogène par des atomes d'halogène.

2 Relation structure-réactivité des dérivés éthyléniques

2.1 • Structure de la liaison C=C

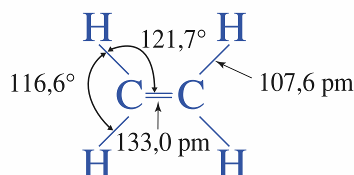
2.1.1. Données

2.1.1.1. Stéréochimie

■ Géométrie

Les deux atomes de carbone de la double liaison C = C et les quatre atomes de carbone ou d'hydrogène qui leur sont liés ont leurs noyaux coplanaires. Les angles valentiels autour des atomes de la double liaison sont d'environ 120° (*doc.* 3). La distance entre ces deux atomes est inférieure à celle entre deux atomes de carbone dans un alcane.

Dans l'éthène :
d(C=C) = 133 pm
Dans l'éthane :
d(C–C) = 154 pm



Doc. 3 Géométrie de la molécule d'éthène.

■ Stéréoisomérie

Lorsque deux configurations *Z* et *E* peuvent exister, elles sont séparables (*doc.* 4).

2.1.1.2. Énergie

La liaison C = C est plus forte qu'une liaison simple C – C, mais moins forte que deux liaisons simples C – C . Le fait que la liaison C = C soit plus forte que la

(*) Énergies de liaison :

$D_{C=C} = 615$ kJ.mol^{-1}

$D_{C-C} = 347$ kJ.mol^{-1}

Les énergies de liaison seront précisées (*cf. chap.* 15) comme les enthalpies standard de dissociation de liaison.

liaison C–C est en accord avec le fait que la longueur de liaison d(C=C) est inférieure à la longueur de la liaison d(C–C)(*).

2.1.1.3. Polarité

La molécule d'un alcène peut être polaire (propène, (*Z*)-but-2-ène) ou apolaire (éthène, (*E*)-but-2-ène) (*doc.* 4).

configuration	température d'ébullition sous 1 bar	moment dipolaire
H_3C(H)C=C(H)CH_3 (*Z*)-but-2-ène	4 C	0,4 D
H_3C(H)C=C(CH_3)H (*E*)-but-2-ène	1 C	0 D

Doc. 4 Configurations *Z* et *E* du but-2-ène.

2.1.2. Interprétation

2.1.2.1. Schéma de Lewis

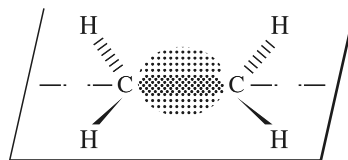
Le schéma de Lewis de la molécule d'éthène, présenté au *document* 3, fait intervenir quatre électrons de valence pour chaque atome de carbone et un électron de valence pour chaque atome d'hydrogène. Chaque atome de carbone est ainsi engagé dans deux liaisons covalentes C–H et une liaison covalente double C=C ; la tétravalence du carbone est ainsi assurée. Ce résultat est généralisable aux autres dérivés éthyléniques.

2.1.2.2. Nature de la double liaison C=C

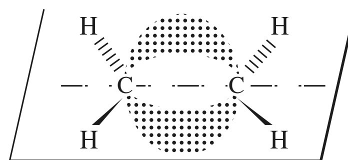
L'étude des liaisons chimiques dans le cadre de la mécanique quantique (*cf. Chimie* II *PCSI*, *chap.* 7) fait intervenir la densité électronique des électrons participant à ces liaisons. La densité électronique (équivalente à la probabilité de présence de l'électron dans un volume donné) est représentée par des nuages de points d'autant plus serrés que la densité est plus forte. La double liaison C=C correspond en fait à deux liaisons de nature différente, l'une dite σ (sigma), l'autre dite π (pi) :

- dans la liaison σ, le nuage électronique est de symétrie de révolution autour de l'axe internucléaire (*doc.* 5). Le doublet de cette liaison est dit σ.

- dans la liaison π, le nuage électronique représentant cette densité électronique est de symétrie par rapport au plan *P* contenant les atomes de carbone de la double liaison et ceux qui leur sont liés (*doc.* 6). Le doublet de cette liaison est dit π.



Doc. 5 Nuage électronique de la liaison σ. (voir aussi *doc.* 4 page 38)

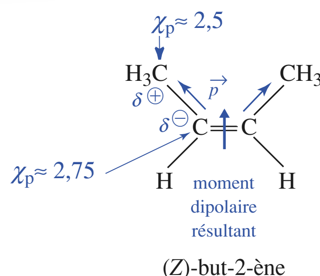


Doc. 6 Nuage électronique de la liaison π. (voir aussi *doc.* 5 page 38)

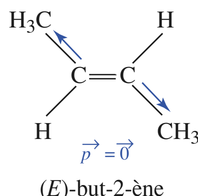
2.1.2.3. Stéréochimie

■ La répulsion minimale des deux doublets de liaison C–H et du doublet σ de la liaison C=C (méthode V.S.E.P.R. : *cf. chap.* 2) est obtenue lorsque les trois liaisons sont coplanaires à 120° autour de chaque atome de carbone.

■ On attribue à la formation de la liaison π de la double liaison l'empêchement, dans les conditions usuelles, de la rotation autour de l'axe C–C et la possibilité de séparation de deux configurations diastéréoisomères pour des molécules comme celles des but-2-ène.



(*Z*)-but-2-ène



(*E*)-but-2-ène

Doc. 7 Interprétation de la polarité de la molécule de (*Z*)-but-2-ène et de l'absence de polarité de celle de (*E*)-but-2-ène. Les électronégativités dans l'échelle de Pauling sont indiquées.
Dans la molécule de (*Z*)-but-2-ène, la somme vectorielle des moments dipolaires de liaison est non-nulle, alors qu'elle est nulle, par raison de symétrie, dans celle de (*E*)-but-2-ène.

2.1.2.4. Énergie

La liaison π est moins forte que la liaison σ comme le montrent les valeurs de $D_{C=C}$ et de D_{C-C}.

2.1.2.5. Polarité

La polarité de certaines molécules d'alcène est attribuée à la polarité des liaisons carbone trigonal-carbone tétragonal, en considérant qu'un atome de carbone trigonal est plus électronégatif qu'un atome de carbone tétragonal (*doc*. 7). Les liaisons C–H sont considérées comme apolaires.

2.2 • Réactivité de la liaison C=C

2.2.1. Définitions

Des définitions importantes sont attachées aux réactifs lorsqu'ils interviennent dans la création de liaisons.

Un réactif est une *base de Lewis* et un *nucléophile* lorsqu'il donne un doublet d'électrons pour former une liaison avec un autre réactif.
Un réactif est un *acide de Lewis* et un *électrophile* lorsqu'il accepte un doublet d'électrons pour former une liaison avec un autre réactif, ce dernier étant une *base de Lewis* et un *nucléophile*.

Les termes qualificatifs de *base et d'acide de Lewis* concernent *le caractère plus ou moins total de la réaction* correspondante. Ils seront utilisés lorsque ce caractère peut être apprécié, l'équilibre étant atteint. On considère alors l'aspect thermodynamique de la réaction.
Les termes qualificatifs de *nucléophile et d'électrophile* concernent la *vitesse* avec laquelle la liaison se forme. Ils seront utilisés lorsqu'on s'intéresse à la *cinétique de la réaction*.

■ La nucléophilie et l'électrophilie (propriétés correspondant aux rôles de réactifs nucléophiles et électrophiles) sont mesurées par des constantes de vitesse.
La basicité et l'acidité de Lewis sont mesurées par des constantes d'équilibre. Comme il y aurait autant de classement de bases de Lewis que d'acides de Lewis correspondants, et réciproquement, il n'existe pas de classement unique comme pour les acides et bases de Brønsted.

■ Une base de Lewis forte peut donner avec un réactif donné (acide de Lewis) une transformation presque totale mais correspondant à une réaction lente. Cette base forte est alors un nucléophile faible. Les concepts base de Lewis – nucléophile (ou acide de Lewis – électrophile) sont complémentaires.

2.2.2. Modes d'attaque

■ La double liaison C=C constitue un site à forte densité électronique : le doublet π de la double liaison C=C peut créer une liaison en apportant deux électrons. Ce **site basique au sens de Lewis et nucléophile** donne un rôle de base de Lewis et de nucléophile au dérivé éthylénique. Celui-ci peut donc subir une **attaque de la part d'acides et d'électrophiles**.
Les oxydants sont des accepteurs d'électrons ; ils ont un comportement semblable à celui des réactifs électrophiles et peuvent donc réagir sur une double liaison C=C. Un exemple de ce type de réaction est illustré dans le programme par la réaction d'*ozonolyse*.

■ À ces réactions peuvent être également rattachées des réactions :
– *radicalaires* (un radical est en général faiblement électrophile) ;

– *catalysées par des métaux* (la fixation d'un dérivé éthylénique sur un métal résulte de liaisons établies par les électrons de la liaison π avec le métal).

Ces réactions seront vues en seconde année.

2.2.2. Évolution

La double liaison C = C constitue :

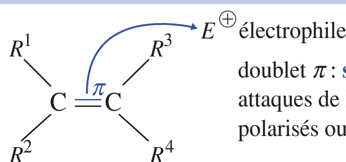
• un **site d'insaturation** permettant des **réactions d'addition et de polymérisation**,

• un site de **moindre résistance** dans la chaîne carbonée permettant une **coupure sélective** entre les atomes de carbone de la double liaison, en particulier sous l'action d'oxydants tels que l'ozone.

Le *document* 8 résume la réactivité des alcènes et des dérivés éthyléniques.

La flèche traduit le mouvement du doublet π pour établir une liaison avec l'électrophile $E^{\oplus}$.

Doc. 8 Réactivité des alcènes et des dérivées éthyléniques.



électrophile

doublet π : **site basique et nucléophile**, peut subir des attaques de la part d'**acides de Lewis, d'électrophiles** polarisés ou polarisables et d'**oxydants**.

Certaines de ces évolutions ne seront étudiées qu'en seconde année.

Les réactions d'addition sont en général exothermiques.

3 Réactions d'addition électrophile ionique

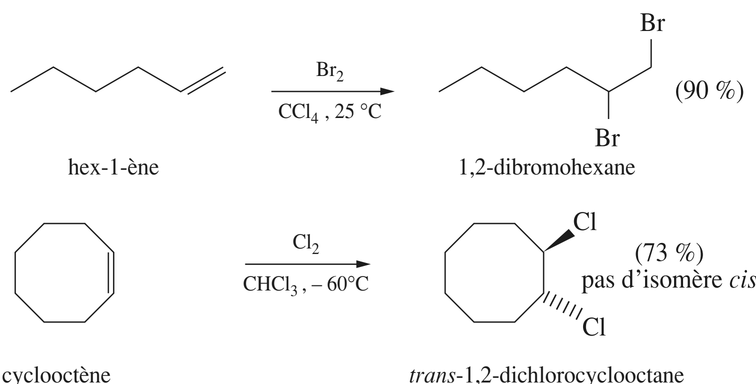
3.1 • Addition des dihalogènes : halogénation

3.1.1. Bilan et conditions

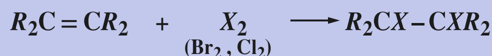
■ Le dichlore et le dibrome s'additionnent facilement sur un dérivé éthylénique et donnent des dérivés dihalogénés *vicinaux* (les deux atomes d'halogène sont fixés sur des atomes de carbone *voisins*). La réaction a lieu dès la température ordinaire ou à froid, sans catalyseur ; elle n'est pas photochimique. En pratique, le dichlore gazeux peut barboter dans un alcène liquide ou le dichlore et le dibrome peuvent être dissous dans un solvant inerte (tel que l'acide éthanoïque, le dichlorométhane, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, …).

(*) Les exemples proposés n'ont pas à être retenus. Ils illustrent des conditions opératoires possibles, le solvant, la température, … Ce type d'indications sera retrouvé dans les exercices concrets. Ces données sont extraites d'expériences réelles publiées dans des revues spécialisées ; le rendement est en général indiqué entre parenthèses.

Exemples(*) :



Bilan général :



(*) En solution aqueuse, la réaction n'est pas uniquement une addition de dibrome, le réactif est moins nocif pour la santé qu'en solution dans le tétrachlorure de carbone.

■ Le dibrome permet de tester la présence, dans une molécule, de liaisons C = C. La décoloration en l'absence de lumière vive d'une solution aqueuse de dibrome(*) ajoutée à un produit (cyclohexène, huile de table, extrait de citron – contenant du limonène –) est due à une réaction d'addition. Un composé possédant une triple liaison C≡C donne aussi un test positif, mais la réaction est plus lente. Dans ces conditions, un composé saturé ne réagit avec le dibrome qu'en présence d'amorceur de radicaux ou de rayonnement U.V.

■ Le difluor, trop réactif, est rarement utilisé ; la réaction avec le diiode conduit à un équilibre très peu favorable au produit d'addition.

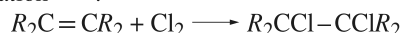
3.1.2. Données expérimentales

3.1.2.1. Cinétique

■ Lois cinétiques

(**) Afin de garder un caractère général à l'exposé, nous utilisons, dans l'écriture de certaines formules des groupes notés R. Cependant aux concours, et en particulier à l'oral, il est très vivement conseillé de remplacer ces groupes R par des groupes alkyles CH_3, C_2H_5, C_3H_7, … ou aryles C_6H_5, …

La réaction de chloration (**) :



est d'ordre global 2 (1 par rapport au dérivé éthylénique E et 1 par rapport au dichlore) :

$$v = k\,.\,[E]\,.\,[Cl_2]$$

La réaction de bromation a en général une cinétique complexe et une expression de la vitesse de la forme :

$$v = k_1\,.\,[E]\,.\,[Br_2] + k_2\,.\,[E]\,.\,[Br_2]^2 + k_3\,.\,[E]\,.\,[Br_2]\,.\,[Br^-]$$

■ Influence des substituants

La vitesse augmente lorsque des atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone de la double liaison sont remplacés par des groupes alkyles (*doc*. 9) ; elle diminue par remplacement par un atome d'halogène.

dérivé éthylénique	k_{rel}
$H_2C=CH_2$	1
$H_2C=CH-CH_3$	10^2
$(CH_3)_2C=C(CH_3)_2$	10^6
$H_2C=CHBr$	10^{-3}

Doc. 9 Constante de vitesse relative des réactions de chloration de quelques dérivés éthyléniques.

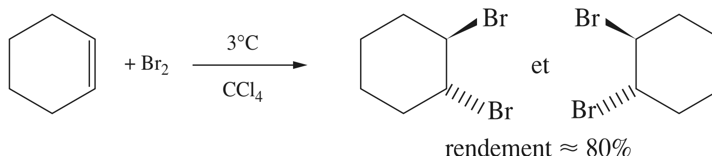
■ Influence du solvant

La vitesse augmente si la polarité du solvant augmente.

3.1.2.2. Stéréochimie

■ Observation

Observons la réaction de bromation suivante :



Il y a formation de deux configurations chirales énantiomères (couple *trans*), en mélange racémique (optiquement inactif). La configuration *cis* (achirale), où les deux atomes de brome seraient du même côté du plan moyen du cycle, n'est pas obtenue.

(*) Lorsque les deux substituants *R* et *R*' sont les mêmes sur chacun des deux atomes de carbone de la liaison C=C, l'un des couples de molécules d'énantiomères se réduit à une structure unique achirale (dite *méso*).

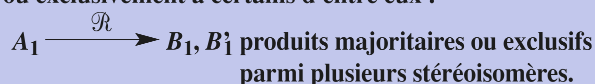
Généralisation

• Comme l'illustre le *document* 10 a, page suivante, sur un exemple, lorsque le dérivé éthylénique existe sous deux configurations ***Z*** et ***E***, l'addition de dihalogène sur la configuration ***Z*** donne deux molécules chirales *A* et *A*', possédant deux atomes de carbone asymétriques, et formant un couple d'énantiomères en mélange racémique. Elle ne donne pas les deux autres configurations chirales *B* et *B*' formant l'autre couple d'énantiomères (*cf. chap*. 6 § 5.4.1.)(*).

L'addition du dihalogène sur la configuration ***E*** du dérivé éthylénique donne les deux configurations *B* et *B*', à l'exclusion de *A* et *A*'.

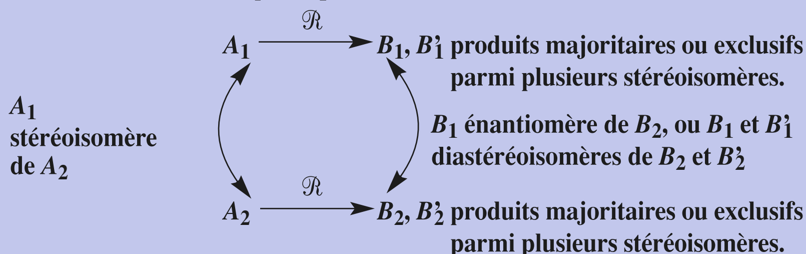
• **Définition d'une réaction stéréosélective et d'une réaction stéréospécifique :**

Une réaction chimique $\mathcal{R}$ est *stéréosélective* si, donnant *a priori* deux ou plusieurs produits distincts seulement par leur stéréochimie, elle conduit préférentiellement ou exclusivement à certains d'entre eux :



Une réaction $\mathcal{R}$ est *stéréospécifique* si des substrats qui ne diffèrent que par leur stéréoisomérie (énantiomères ou diastéréoisomères) sont transformés préférentiellement ou exclusivement en produits stéréochimiquement différents (énantiomères ou diastéréoisomères).

Une réaction $\mathcal{R}$ stéréospécifique vérifie le schéma suivant :



Si la relation de stéréoisomérie entre les produits est une **énantiomérie**, la réaction est dite **énantiosélective** ou **énantiospécifique** selon le cas.

Si la relation de stéréoisomérie entre les produits est une **diastéréoisomérie**, la réaction est dite **diastéréosélective** ou **diastéréospécifique** selon le cas.

Une réaction stéréospécifique est nécessairement stéréosélective. Si le substrat ne possède pas de stéréoisomères mais conduit à des produits stéréoisomères, la réaction peut être stéréosélective, mais la stéréospécificité de la réaction peut ne pas se manifester.

• **La réaction d'addition de dihalogène** sur un dérivé éthylénique est donc **stéréospécifique**. Les **produits** obtenus à partir des deux diastéréoisomères du dérivé éthylénique sont **diastéréoisomères** : la réaction est donc **diastéréospécifique** (*doc*. 10 b, page 213).

Comme il ne se forme que les deux configurations énantiomères d'un couple, la réaction est **stéréospécifique à 100 %**.

Les produits obtenus résultent de l'**addition des deux atomes d'halogène de part et d'autre du plan de la double liaison :** l'**addition** est dite ***anti***.

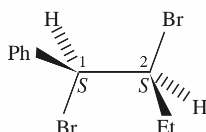
L'addition de dihalogène sur un dérivé éthylénique est, en général, *anti* et stéréospécifique à 100 %.

APPLICATION 1

Bromation d'un dérivé éthylénique

Déterminer le dérivé éthylénique qui, par réaction avec le dibrome, donne le ($1R^*$, $2R^*$)-*1,2-dibromo-1-phénylbutane ?*

Le produit est formé de deux configurations énantiomères (formées en égales quantité, l'une $1R$, $2R$, l'autre $1S$, $2S$), dont l'une a pour structure :

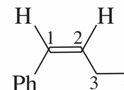


Les priorités décroissantes sont :

Pour C^1 : -Br > -C^2-Br > -Ph > -H

Pour C^2 : -Br > -C^1-Br > -Et > - H

L'addition du dibrome étant *anti* sur la double liaison C=C, le dérivé éthylénique est donc le (Z)-1-phénylbut-1-ène :



Pour s'entraîner : **ex. 1.1, 2.4, 4 à 6**

H_3C C_2H_5 $C^2=C^3$ H H (A_1) — Br_2 addition *anti* →

Br, C_2H_5, H, H_3C, H, Br (2, 3, *) — $2S$, $3S$ (B_1)

\+ énantiomères

H_3C, Br, H, Br, H, C_2H_5 (2, 3, *) — $2R$, $3R$ (B'_1)

couple $2R^*$, $3R^*$ uniquement

réaction **stéréosélective** à 100 %

configuration ***Z*** (Z)-pent-2-ène

diastéréoisomères — à l'exclusion de — diastéréoisomères

réaction dia-**stéréospécifique** à 100 %

H_3C H $C^2=C^3$ H C_2H_5 (A_2) — Br_2 addition *anti* →

Br, H, C_2H_5, H_3C, H, Br (2, 3, *) — $2S$, $3R$ (B_2)

\+ énantiomères

H_3C, Br, H, Br, H, C_2H_5 (2, 3, *) — $2R$, $3S$ (B'_2)

couple $2R^*$, $3S^*$ uniquement

réaction **stéréosélective** à 100 %

configuration ***E*** (E)-pent-2-ène

Doc. 10 a. Addition du dibrome au (Z)-pent-2-ène et au (E)-pent-2-ène.

2 configurations ⟶ 4 (ou 3) configurations		réaction	
Z — addition *anti* ⟶	couple (1) d'énantiomères (à l'exclusion des autres configurations)	**dia**stéréosélective	**dia**stéréo-spécifique
diastéréoisomères	**diastéréoisomères**		
E — addition *anti* ⟶	couple (2) d'énantiomères **(ou molécule unique achirale)** (à l'exclusion des autres configurations)	**dia**stéréosélective	

Doc. 10 b. Schéma montrant que l'addition anti d'un dihalogène sur une liaison C=C est diastéréosélective et diastéréospécifique.

$$C_2H_4 + Br_2 \xrightarrow{H_2O,\ Cl^-,\ NO_3^-} \underset{\text{1,2-dibromoéthane}}{BrCH_2-CH_2Br} + \underset{\text{1-bromo-2-chloroéthane}}{BrCH_2-CH_2Cl} + \underset{\text{2-bromoéthanol}}{BrCH_2-CH_2OH} + \underset{\text{1-bromo-2-nitratoéthane}}{BrCH_2-CH_2NO_3}$$

Doc. 11 Produits obtenus lors de la bromation de l'éthène dans une solution aqueuse contenant différents anions.

(*) Cette molécule n'est pas polaire mais elle est très polarisable et se déforme à l'approche de la double liaison C = C qui constitue un site de forte densité électronique.

3.1.2.3. Caractère ionique de la réaction

■ Les conditions expérimentales (absence de lumière vive, température ambiante, absence d'amorceurs de radicaux (*cf. chap.* 5 § 4.2.3) ne sont pas favorables à une réaction radicalaire.

■ La bromation de l'éthène dans une solution aqueuse contenant des ions chlorure et nitrate (expérience de Francis) a donné, à côté du 1,2-dibromoéthane, des proportions non négligeables de 1-bromo-2-chloroéthane, de 2-bromoéthanol et de 1-bromo-2-nitratoéthane (*doc.* 11).

L'obtention des produits met en jeu des espèces ioniques, il **est donc logique de considérer que la réaction est ionique.** L'expérience montre aussi une deuxième étape d'attaque nucléophile par les ions Cl^-, Br^- et NO_3^-.

3.1.3. Mécanisme

3.1.3.1. Description

Un mécanisme en deux étapes est proposé. Nous le décrivons sur l'exemple de la bromation du (*Z*)-pent-2-ène.

■ **Première étape, cinétiquement déterminante**

Il y a attaque électronique de la double liaison par la molécule de dibrome(*). L'intermédiaire formé est un ion ponté, appelé ici **ion bromonium** ; l'atome de brome est lié simultanément aux deux atomes de carbone et porte une charge formelle positive.

$$H_3C(H)C{=}C(H)CH_2CH_3 + |\overline{Br}-\overline{Br}| \xrightarrow[k_1]{\text{étape cinétiquement déterminante}} \text{ion bromonium (}Br^{\oplus}\text{ ponté)} + |\overline{Br}|^{\ominus}$$

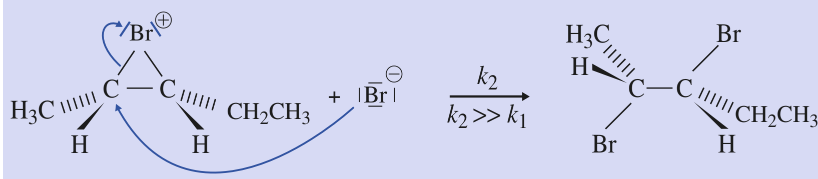
nucléophile — électrophile

L'ion ponté obtenu avec le chlore est appelé **ion chloronium** ; il est appelé **ion halonium** (ou halogénium) avec un halogène non précisé.

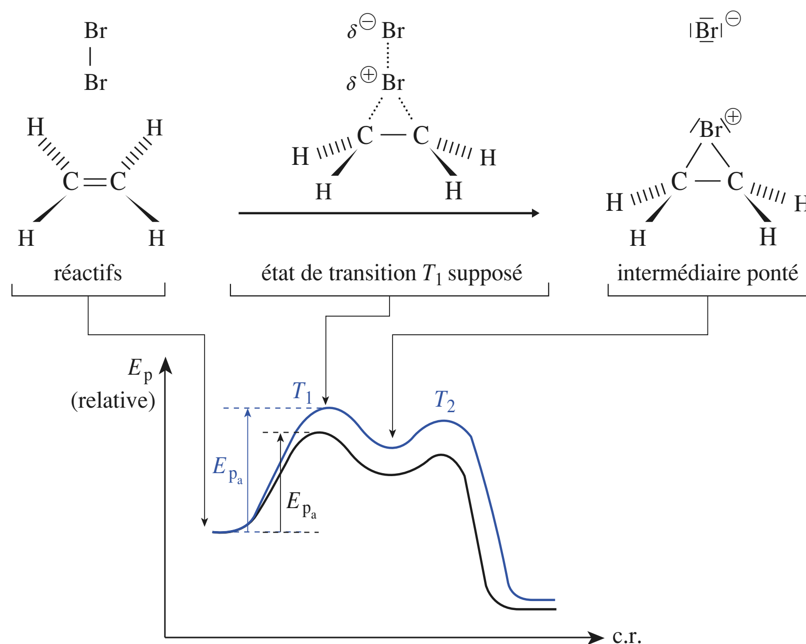
Une **flèche** représente, comme pour la mésomérie (*cf. chap.* 2), le **déplacement d'un doublet d'électrons. La flèche part du doublet dans sa position initiale et pointe vers l'atome qui reçoit le doublet (libre) ou vers la position où il sera doublet de liaison entre deux atomes**. Il convient de distinguer une indication de charge (signe moins dans un rond) d'un tiret (ou de deux points) représentant un doublet d'électrons. L'indication de charge positive est aussi donnée dans un rond ⊕. Pour la mésomérie, ces mouvements de doublets traduits par des flèches sont formels, pour passer d'une représentation de Lewis à une autre. Dans un schéma réactionnel, il s'agit de mouvements réels.

■ **Seconde étape**

Il y a attaque de l'ion ponté par l'ion bromure, à l'opposé du pont, car l'accès est plus facile.



Le profil d'énergie potentielle est représenté sur le *document* 12.



Doc. 12 Profil d'énergie potentielle pour la bromation de l'éthène (courbe bleue) et du propène (courbe noire). L'énergie potentielle est relative, dans la mesure où les deux réactifs éthène et propène sont supposés au même niveau d'énergie. ▶

3.1.3.2. Interprétation des observations expérimentales

■ **Interprétation de la loi cinétique**

L'étape cinétiquement déterminante du mécanisme explique la loi de vitesse $v = k\,.\,[E]\,.\,[X_2]$, observée pour la chloration. Dans le cas de la bromation, ce mécanisme ne représente la réalité que de façon approchée.

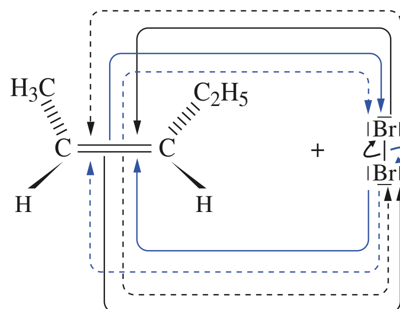
■ **Influence des substituants**

Soit l'intermédiaire ponté, obtenu à partir du propène et l'état de transition que l'on peut imaginer.

L'atome de carbone trigonal, plus électronégatif que l'atome de carbone tétragonal, attire vers lui le doublet de la liaison $C-CH_3$; il diminue ainsi la charge positive au niveau du pont en formation, comme dans l'intermédiaire ponté. Il est admis qu'une diminution de charge localisée stabilise la structure. L'énergie d'activation de l'étape cinétiquement déterminante de la bromation du propène est donc abaissée par rapport à la bromation de l'éthène (*doc.* 12) et la constante de vitesse est augmentée d'après la relation d'Arrhenius (*cf. chap.* 3 § 4).

Plusieurs groupes alkyles substituants accentuent fortement cet effet.

L'effet opposé d'un atome d'halogène substituant s'interprète de la même façon.



Doc. 13 Les quatre possibilités d'addition anti du dibrome sur le (Z)-pent-2-ène s'obtiennent en observant chacune des quatre paires de flèches de même graphisme.

■ **Stéréochimie**

Le mécanisme interprète bien une addition *anti* sur la double liaison C=C. Les quatre possibilités résultant de la formation du pont au-dessus ou au-dessous du plan de la double liaison et la fixation dans l'étape 2 du second atome de brome sur l'un ou l'autre des atomes de carbone de la double liaison, ne donnent que deux des configurations (un couple d'énantiomères) parmi les quatre qui peuvent exister pour le dérivé dihalogéné lorsqu'il comporte deux atomes de carbone asymétriques différemment substitués (*doc.* 13).

***Pour s'entraîner :* ex. 1.1, 2.4, 4, 5 et 6**

3.2 • Addition des halogénures d'hydrogène : hydrohalogénation

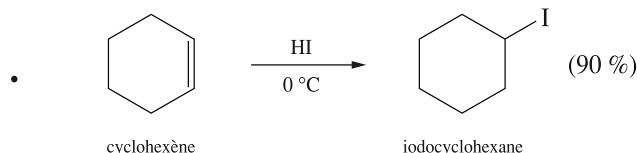
3.2.1. Bilan et conditions

Un halogénure d'hydrogène H–*X* réagit sur une double liaison éthylénique pour donner, par une réaction d'addition, un dérivé halogéné ; un alcène donne ainsi un halogénoalcane.

Exemples :

• 

$$(CH_3)_2C=C(CH_3)_2 + HCl \longrightarrow (CH_3)_2CH-CCl(CH_3)_2$$

• 

■ L'hydracide, gazeux, ou dissous dans un solvant (tel que l'acide éthanoïque), est mis à réagir à température assez basse avec le dérivé éthylénique, liquide ou dissous dans un solvant indifférent mais polaire (éther Et_2O, acide éthanoïque, …).

■ Les quatre hydracides H*X* réagissent avec une facilité décroissante de HI à HF, en fonction de la force décroissante de leur acidité :



HI > HBr > HCl > HF

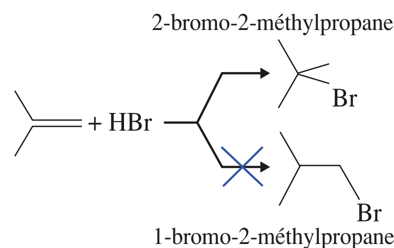
où « > » signifie « réagit sur un alcène plus vite que ».

3.2.2. Régiosélectivité de la réaction, règle de Markovnikov

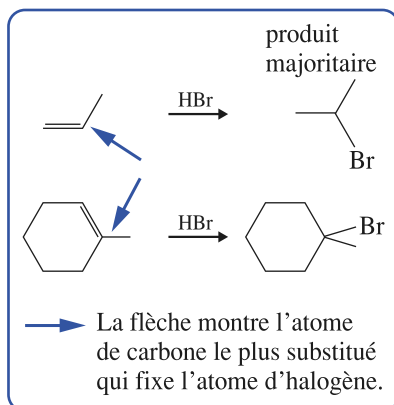
L'addition d'un halogénure d'hydrogène, **réactif dissymétrique**, sur un **alcène dissymétrique** peut donner deux isomères de constitution.

■ **Exemple**

L'addition de bromure d'hydrogène HBr sur le 2-méthylpropène en solvant polaire ne donne pratiquement que le 2-bromo-2-méthylpropane et non le 1-bromo-2-méthylpropane.



(*) VLADIMIR MARKOVNIKOV (1832-1904) formula sa règle en 1869 à l'Université de Moscou.



■ **Généralisation : règle de Markovnikov**

L'observation précédente est générale ; l'un des produits prédomine parmi les deux isomères de constitution possibles. Une règle empirique a été énoncée par MARKOVNIKOV(*). Elle peut être justifiée (*cf.* § 3.2.4.3.).

***Énoncé* I**

L'addition d'un composé $H^{\delta\oplus}$–$A^{\delta\ominus}$ sur la double liaison d'un alcène dissymétrique conduit de façon préférentielle à la fixation du groupe *A* sur l'atome de carbone le plus substitué, et donc à la fixation de l'atome d'hydrogène sur l'atome de carbone le moins substitué.

Remarque

■ Sous cette forme, la règle de Markovnikov ne concerne **que les alcènes**.

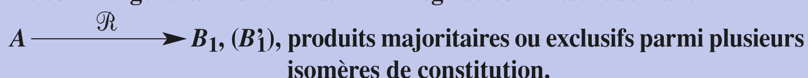
■ **Régiosélectivité**

• Définition générale d'une réaction régiosélective :

Une réaction est dite *régiosélective* si elle est caractérisée par une modification chimique préférentielle de l'un des sites réactifs potentiels de la molécule.

La réaction est totalement (100 %) régiosélective si la discrimination est complète, ou partiellement (*x* %) régiosélective si le produit de la réaction sur un site donné prédomine par rapport aux produits de la réaction sur d'autres sites.

Le schéma général d'une réaction $\mathcal{R}$ régiosélective est le suivant :



$A \xrightarrow{\mathcal{R}} B_1, (B'_1)$, **produits majoritaires ou exclusifs parmi plusieurs isomères de constitution.**

• La fixation préférentielle du groupe *A* sur l'atome de carbone le plus substitué signifie que l'**hydrogénation d'un alcène est régiosélective**.

3.2.3. Autres observations expérimentales

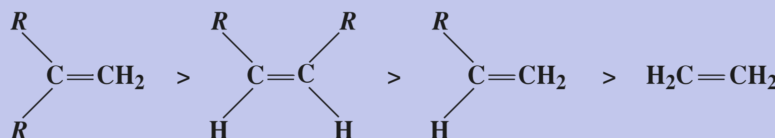
3.2.3.1. Cinétique chimique

■ **Loi cinétique**

Elle n'est pas simple, elle comporte souvent un terme $k.[E].[HX]^2$ prépondérant ([*E*] est la concentration en dérivé éthylénique).

■ **Influence des substituants**

Comme pour l'halogénation, la vitesse augmente si l'alcène est plus substitué.



où « > » signifie « réagit plus vite que ».

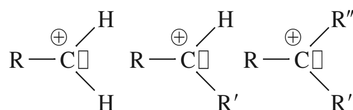
3.2.3.2. Stéréochimie

En général, la réaction n'est pas stéréosélective.

(*) Selon le solvant utilisé, l'hydracide est majoritairement, soit polarisé $H^{\delta\oplus}-X^{\delta\ominus}$ (la liaison se rompt lors de la première étape), soit ionisé en ion hydronium donneur de proton et ion halogénure.

(**) Un carbocation, aussi appelé ion carbénium, possède une charge formelle + *e* sur un atome de carbone lié par trois doublets d'électrons à trois atomes voisins et auquel il manque deux électrons de valence pour satisfaire à la règle de l'octet. Cette absence de deux électrons correspondant à une lacune électronique est souvent matérialisée par un petit rectangle. Un carbocation est primaire, secondaire ou tertiaire si l'atome de carbone est lié à un, deux ou trois atomes de carbone. Des carbocations primaires ou secondaires ne semblent pas avoir été mis en évidence. Nous les considérerons par simplification, au moins comme entités transitoires ou transférées lors de la réaction.

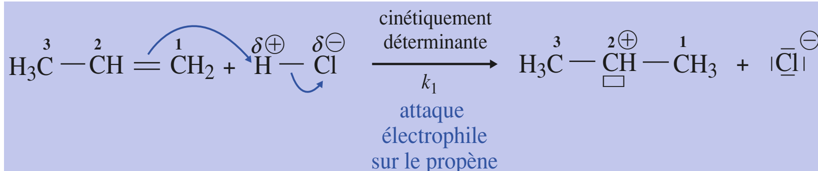
Carbocation :
primaire, secondaire, tertiaire



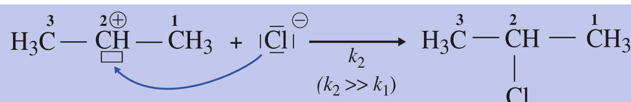
3.2.4. Mécanisme par carbocation

3.2.4.1. Description

Un mécanisme en deux étapes est proposé. Dans la première étape, cinétiquement déterminante, il y a attaque électrophile de la double liaison par le proton de l'hydracide(*) et formation d'un carbocation(**). Soit, sur l'exemple du propène, protoné sur l'atome de carbone C^1 :



Le carbocation est attaqué dans une deuxième étape par l'ion halogénure pour former le dérivé halogéné.

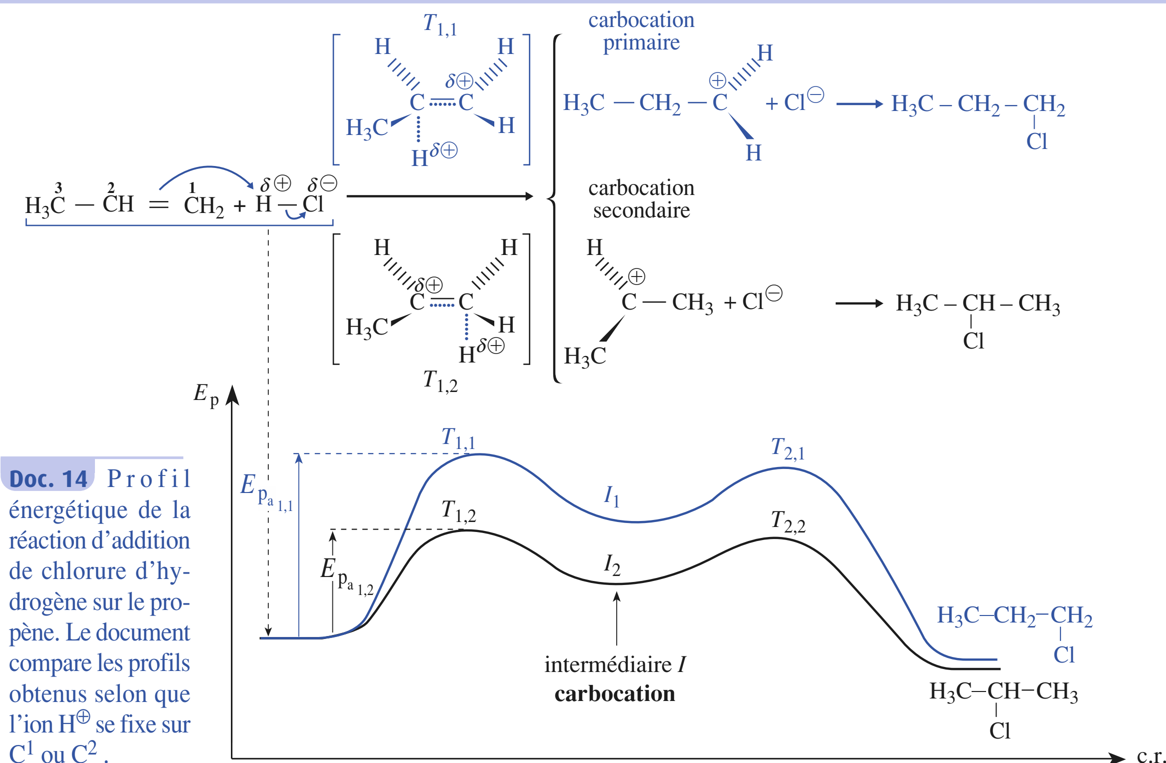


Remarque

L'hydrogène étant trop petit pour donner un ion ponté stable, l'intermédiaire est alors un carbocation.

3.2.4.2. Profil énergétique

Le profil énergétique est représenté au *document* 14. Dans l'état de transition supposé pour l'étape 1 , la liaison C ····· H est en partie formée et la liaison C = C est en partie rompue. La charge + *e* est répartie sur l'atome H et sur l'un des atomes de carbone (*doc*. 14).



Doc. 14 Profil énergétique de la réaction d'addition de chlorure d'hydrogène sur le propène. Le document compare les profils obtenus selon que l'ion $H^{\oplus}$ se fixe sur C^1 ou C^2 .

3.2.4.3. Interprétation de la régiosélectivité dans le cas d'un alcène

■ Dans l'étape 1, le proton peut se fixer sur l'un ou l'autre des deux atomes de carbone de la double liaison de l'alcène, conduisant à deux carbocations de classes différentes si le dérivé éthylénique n'est pas symétrique.

■ **Stabilité des carbocations**

Un carbocation est une espèce très peu stable, en général.
Un carbocation s'avère relativement stable, voire d'une durée de vie presque infinie, lorsque la charge + *e* est délocalisée, en particulier dans le cas de grande conjugaison.

Dans le cas de carbocations issus d'alcènes, on peut mettre en évidence que le carbocation est d'autant plus stable qu'il est plus substitué, d'où la **stabilité croissante des carbocations primaires aux tertiaires**.

	$R^{III\oplus}$	>	$R^{II\oplus}$	>	$R^{I\oplus}$
carbocation :	**tertiaire**		**secondaire**		**primaire**

où « > » signifie « plus stable que » .

■ Considérons l'addition de chlorure d'hydrogène sur le propène. Dans la première étape, la protonation de l'atome de carbone C^1 donne le carbocation secondaire $H_3C-{}^{\oplus}CH-CH_3$, et celle de l'atome de carbone C^2 , le carbocation primaire $H_3C-CH_2-{}^{\oplus}CH_2$. Le carbocation secondaire $H_3C-{}^{\oplus}CH-CH_3$ est plus stable que le carbocation primaire $H_3C-CH_2-{}^{\oplus}CH_2$.

■ Un postulat général, appelé *postulat de Hammond*, a pour corollaire que tout ce qui stabilise un intermédiaire réactionnel stabilise de façon semblable l'état de transition qui lui donne naissance lorsque ces états sont proches énergétiquement.

C'est le cas entre l'état de transition T_1 et l'intermédiaire carbocation.

Les états de transition qui conduisent dans l'étape 1 endothermique aux carbocations ont le même ordre de stabilité que les carbocations (*doc*. 14).

Le carbocation secondaire, plus stable que le carbocation primaire, est donc formé plus vite (son énergie d'activation étant la plus faible, sa constante de vitesse est la plus grande) que le carbocation primaire.

■ **La réaction d'hydrohalogénation est sous contrôle cinétique(*), ce qui signifie que le produit formé le plus rapidement est le produit majoritaire.**

(*) Ces notions seront développées en deuxième année.

Comme l'étape 1 est cinétiquement déterminante, **le carbocation formé le plus vite conduit le plus vite au produit halogéné, donc au produit majoritaire** (dans les conditions où la réaction est habituellement réalisée).

■ **Plus généralement, on observe que le produit obtenu majoritairement est celui formé à partir du carbocation le plus stable.**

3.2.4.4. Énoncé II de la règle de Markovnikov

Lors de l'addition d'un composé $H^{\delta\oplus}-A^{\delta\ominus}$ sur un alcène dissymétrique ou sur un dérivé éthylénique, le produit majoritaire est celui provenant du carbocation le plus stable formé par fixation du proton $H^{\oplus}$ sur l'un des deux atomes de carbone de la double liaison (dans l'étape 1 du mécanisme).

Il résulte de cet énoncé que **le proton issu de l'hydracide se fixe préférentiellement sur l'atome de carbone le moins substitué d'un alcène.**

3.2.4.5. Interprétation de la cinétique

■ L'étape cinétiquement déterminante du mécanisme rend compte d'une cinétique d'ordre deux, ce qui n'est pas observé dans tous les cas. Ce mécanisme n'est alors qu'une représentation approchée de la réalité.

■ La réaction de protonation d'un alcène est d'autant plus rapide que le carbocation auquel elle conduit est plus stable. Or, plus un alcène est substitué, plus la classe des carbocations qu'il peut donner est élevée et plus ces carbocations sont stables. On justifie ainsi la réactivité relative des alcènes.

3.2.4.6. Interprétation de l'absence de stéréosélectivité

Les trois liaisons issues de l'atome de carbone porteur de la charge + *e* du carbocation sont à 120° dans un plan (« carbocation plan ») ; l'ion halogénure a donc la même probabilité d'attaque d'un côté ou de l'autre de ce plan.

Pour s'entraîner : **ex. 1.2 et 2.1**

3.2.5. Exemples de mise en œuvre de la règle de Markovnikov

Il y a régiosélectivité de l'addition d'un hydracide H*X* **sur un dérivé éthylénique dissymétrique du type $H_2C=CH-Y$**. Le *document* 15 donne quelques observations expérimentales.

$H_2C=CH-Y$	variation de la constante de vitesse par rapport à l'éthène	produit majoritaire	conformité avec l'énoncé I de la règle de Markovnikov relative à un alcène
$H_2C=CH-X'$ (X' est un atome d'halogène)	diminution	$H_3C-CHX-X'$	oui
$H_2C=CH-OR$	augmentation	$H_3C-CHX-OR$	oui
$H_2C=CH-CF_3$	diminution	$XCH_2-CH_2-CF_3$	non, contraire(*)

Doc. 15 Données expérimentales sur l'addition d'hydracide HX sur un dérivé du type $H_2C=CH-Y$.

(*) L'effet attracteur du groupe $-CF_3$ déstabilise le carbocation $H_3C-\overset{\square}{\underset{\oplus}{C}}H-CF_3$

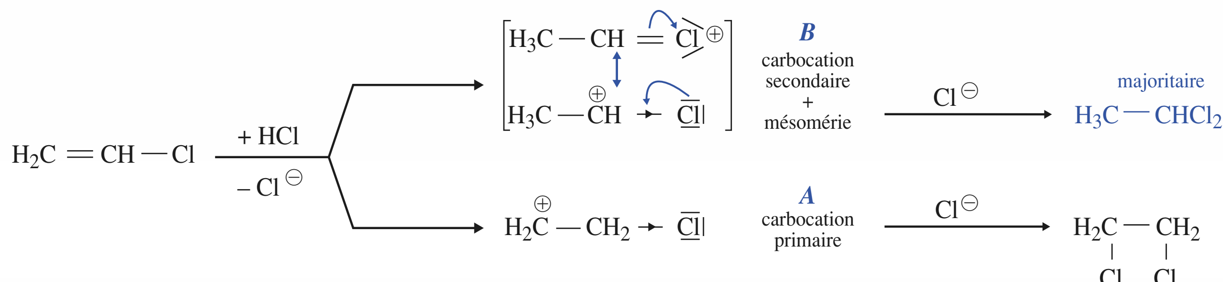
Dans tous ces cas, l'énoncé II de la règle de Markovnikov reste valable.

Pour déterminer l'orientation de l'addition, il est nécessaire pour les dérivés éthyléniques d'étudier la stabilité des deux carbocations susceptibles de se former eu égard aux effets électroniques des groupes fonctionnels présents (*cf. Application* 2, page suivante).

APPLICATION 2

Hydrochloration du chlorure de vinyle

Commenter, en termes de stabilité de carbocation, l'obtention majoritaire de 1,1-dichloroéthène lors de l'addition de chlorure d'hydrogène au chlorure de vinyle $H_2C{=}CHCl$.



Conformément au raisonnement précédent (*cf.* § 3.2.4.3.), qu'il conviendrait de reprendre ici, la formation majoritaire de $H_3C{-}CHCl_2$ provient du carbocation intermédiaire *B* plus stable que le carbocation *A*.

B est un carbocation secondaire, mais dont la charge + *e* est accentuée par l'atome de chlore (électronégatif) voisin, alors que *A* est primaire, mais sa charge + *e* est moins accentuée par l'atome de chlore, car cet atome de chlore est plus éloigné que dans *B*.
Cependant, deux formules mésomères peuvent être écrites pour *B* ; elles traduisent une délocalisation de la charge du carbocation. L'observation expérimentale du produit majoritaire indique que la délocalisation électronique dans *B* est plus stabilisante que n'est déstabilisant l'effet de l'atome de chlore électronégatif proche.

***Pour s'entraîner :* ex. 9**

3.3 • Addition d'eau : hydratation

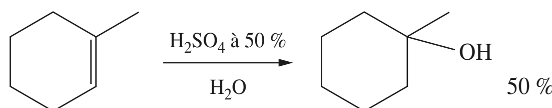
Les réactions d'**addition** étudiées dans ce paragraphe 3 sont qualifiées d'**électrophiles** parce que l'étape cinétiquement déterminante est l'attaque électrophile de la liaison C=C .

3.3.1. Bilan et conditions

L'eau s'additionne sur la double liaison C = C d'un dérivé éthylénique *en présence d'acide fort* (l'acide sulfurique H_2SO_4 principalement) *pour donner un alcool.* Un alcène donne ainsi un alcanol.

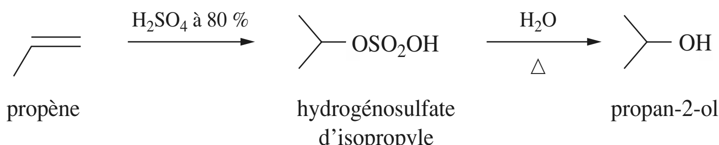
Une solution d'acide peu concentrée suffit pour une addition sur un dérivé substitué au niveau de la liaison C = C.

Exemple :



Un alcène peu substitué nécessite un acide plus concentré. Dans une première étape, il y a, dans ce cas, formation d'un hydrogénosulfate d'alkyle ; celui-ci est ensuite hydrolysé en alcool.

Exemple :



Le symbole Δ indique un chauffage.

alcène	k_{rel} pour l'hydratation en milieu acide à 25 °C
$H_2C=CH_2$ éthène	1
$H_3C-CH=CH_2$ propène	$1{,}0 \cdot 10^6$
$(CH_3)_2C=CH_2$ 2-méthylpropène	$2{,}5 \cdot 10^{11}$

Doc. 16 Constante de vitesse relative de l'hydratation de quelques alcènes de plus en plus substitués.

(*) Exception faite bien évidemment pour l'obtention de l'éthanol H_3C-CH_2OH à partir de l'éthène $H_2C=CH_2$.

(**) Toutes ces étapes sont renversables (*cf.* § 3.3.4. et chapitre 14 § 9.)

3.3.2. Observations expérimentales

Cinétique chimique

Il y a peu de résultats concernant la loi cinétique. La vitesse augmente avec le degré de substitution de l'alcène (*doc.* 16).

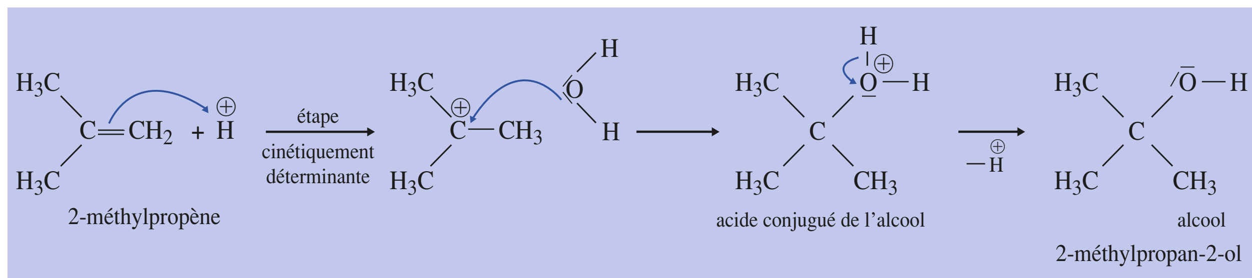
Régiosélectivité

Comme l'addition d'hydracide, l'addition d'eau en milieu acide fort suit la règle de Markovnikov. Parmi les deux alcools qui peuvent se former, l'alcool de la classe la plus élevée est obtenu très majoritairement. Les exemples ci-dessus illustrent cette régiosélectivité. En conséquence, l'addition d'eau ne peut être utilisée pour la préparation d'un alcool primaire(*) (le 2-méthylpropène ne conduit pas au 2-méthylpropan-1-ol).

3.3.3. Schéma réactionnel

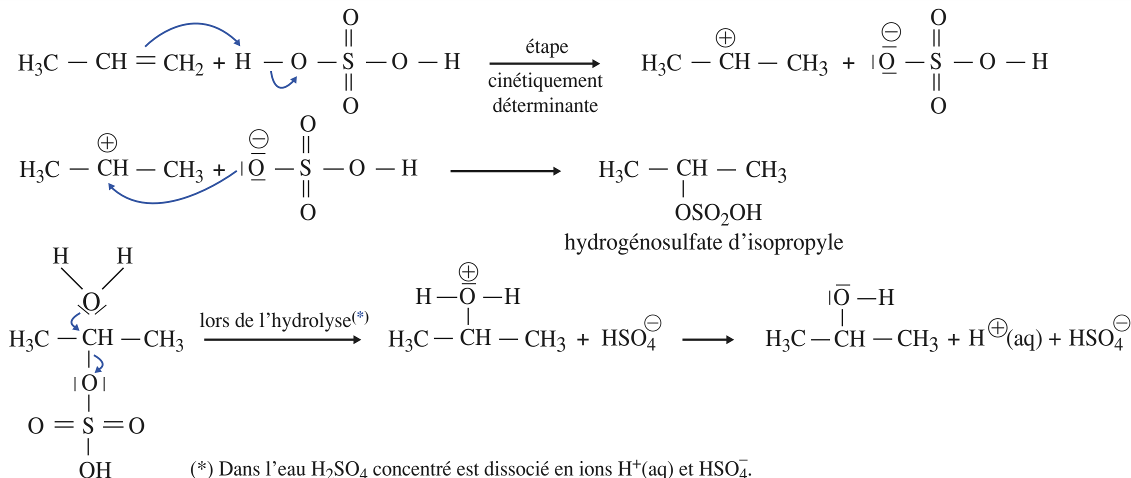
Description

Dans une première étape cinétiquement déterminante, on admet la formation d'un carbocation. Ce carbocation est ensuite attaqué par une molécule d'eau, plus nucléophile que l'anion de l'acide fort, mais surtout présente en bien plus grande quantité. Il se forme l'acide conjugué de l'alcool ; celui-ci est très fort et très majoritairement déprotoné en alcool. Il y a donc **catalyse par les ions hydronium**. Le schéma est donné ci-après sur l'exemple de l'hydratation du 2-méthylpropène. (**)



APPLICATION 3

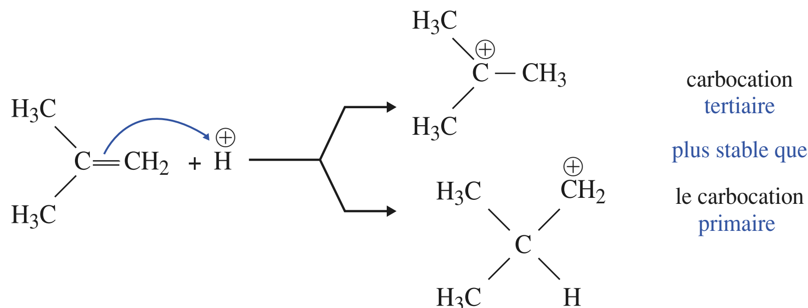
Donner le schéma réactionnel de l'hydratation du propène en présence d'acide sulfurique concentré, avec passage par un hydrogénosulfate d'alkyle, décomposé ensuite par addition d'eau.



(*) La régiosélectivité de l'hydratation d'un dérivé éthylénique est expliquée de la même façon que celle de l'addition d'un hydracide halogéné.

■ **Interprétation de la régiosélectivité**(*)

Dans l'étape de protonation de la double liaison, deux carbocations peuvent se former : le 2-méthylpropène peut donner un carbocation tertiaire et un carbocation primaire.



Le carbocation tertiaire est plus stable que le carbocation primaire, il en est de même des états de transition qui y conduisent ; le carbocation tertiaire est donc plus vite formé que le carbocation primaire. Comme ce carbocation est formé dans l'étape cinétiquement déterminante, il conduit à l'alcool le plus vite formé.

Nous admettrons que l'alcool le plus rapidement formé est le produit majoritaire dans ces conditions.

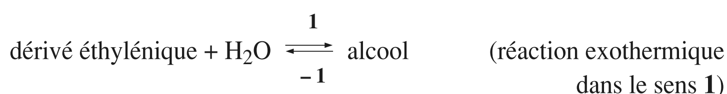
■ **Interprétation de l'influence de la structure de l'alcène sur la cinétique**

Plus l'alcène est substitué, plus les carbocations formés dans l'étape 1 sont substitués, plus ils sont stables et, selon le raisonnement précédent, plus il sont rapidement formés.

3.3.4. Hydratation d'un dérivé éthylénique et déshydratation d'un alcool

(**) La déshydratation d'un alcool en alcène est étudiée au chapitre 14 § 5 page 420.

■ Ces deux processus sont inverses l'un de l'autre (**) :



$$\text{dérivé éthylénique} + H_2O \underset{-1}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} \text{alcool}$$

(réaction exothermique dans le sens **1**)

L'hydratation ne se produit qu'en présence d'acide (un alcène est stable en présence d'eau et en l'absence d'acide).

■ Lorsque l'équilibre est atteint, il peut être déplacé :
• dans le sens **1** par excès d'eau ;
• dans le sens **– 1** :
– en éliminant l'eau ou en éliminant l'alcène par distillation (dans ce dernier cas, cela peut éviter que l'alcène formé ne se polymérise en milieu acide) ;
– par élévation de la température(***) ; dans le cas où la température est assez élevée, la réaction renversable est alors à l'équilibre.

(***) L'élévation de température déplace l'équilibre dans le sens **–1** endothermique.

Pour obtenir un alcool à partir d'un dérivé éthylénique, une température moins élevée est requise.

Dans le cas d'un contrôle cinétique de la réaction, c'est l'alcool le plus rapidement formé qui est majoritaire.

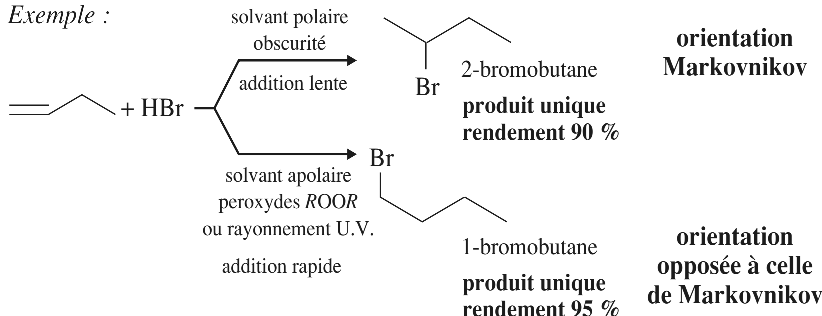
***Pour s'entraîner :* ex. 1.3 et 2.3**

4 Addition radicalaire de bromure d'hydrogène

4.1 • Conditions et bilan

En solvant apolaire et en présence de peroxydes (composés du type $R-O-O-R$, contenant une liaison simple $O-O$) ou de rayonnement U.V., **le bromure d'hydrogène HBr** donne sur un alcène dissymétrique un produit d'addition régiosélective. **Le sens préférentiel de l'addition est**, ici, **l'opposé de celui attendu pour une réaction ionique** (pour une réaction ionique, l'orientation régiosélective est déterminée par la règle de Markovnikov).

Exemple :



L'orientation observée en présence de peroxydes, dite **anti-Markovnikov**, a été étudiée et interprétée par KHARASCH(*) et MAYO ; elle est connue sous le nom d'**effet Kharasch**. Pour observer seulement l'orientation Markovnikov, l'alcène doit être purifié pour éviter toute trace d'hydroperoxyde $R-O-OH$ qui pourrait se former par action du dioxygène sur l'alcène.

(*) M.S. KHARASCH, (1895-1957), Université de Chicago, interprétation vers 1930.

4.2 • Interprétation

4.2.1. Mécanisme

Les conditions expérimentales (absence de solvant polaire, réaction en présence de peroxydes ou de lumière U.V.) sont en faveur d'un mécanisme radicalaire. Un mécanisme en chaîne, en trois phases, est admis (*cf. chap*. 5).

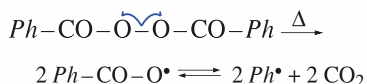
Amorçage (ou initiation ; création de radicaux) et transfert

• En présence de peroxydes :

Un peroxyde possède une liaison simple $O-O$. Il peut s'agir d'un peroxyde d'alkyle $R-O-O-R$ (où R est alors un groupe alkyle) ou d'un peroxyde d'acyle dont le plus utilisé est le peroxyde de benzoyle $Ph-CO-O-O-CO-Ph$. La liaison simple $O-O$ est facilement rompue par chauffage ; la rupture est symétrique et forme deux radicaux(**).

Une flèche à une demi-pointe indique le mouvement d'un électron.

(**) Dans le cas du peroxyde de benzoyle, les radicaux se transforment par une première réaction de transfert :

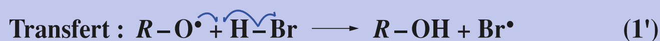


$$Ph-CO-O-O-CO-Ph \xrightarrow{\Delta} 2\,Ph-CO-O^\bullet \rightleftharpoons 2\,Ph^\bullet + 2\,CO_2$$



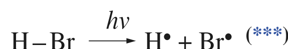
$$\textbf{Amorçage :}\quad R-O-O-R \xrightarrow{\Delta} 2\,R-O^\bullet \qquad (1)$$

Cette étape d'armorçage est suivie d'une **étape de transfert** :



$$\textbf{Transfert :}\quad R-O^\bullet + H-Br \longrightarrow R-OH + Br^\bullet \qquad (1')$$

• L'amorçage peut être obtenu par voie photochimique (symbolisée par un photon $h\nu$) :

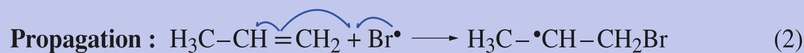


$$H-Br \xrightarrow{h\nu} H^\bullet + Br^\bullet \quad (***)$$

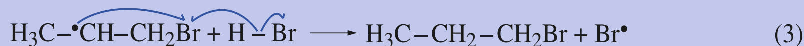
(***) L'atome d'hydrogène formé ne participe pas (pour des raisons thermodynamiques) à la suite des réactions.

■ **Propagation**

Soit l'exemple de la réaction sur le propène :



Propagation : $H_3C{-}CH{=}CH_2 + Br^{\bullet} \longrightarrow H_3C{-}{}^{\bullet}CH{-}CH_2Br$ (2)



$H_3C{-}{}^{\bullet}CH{-}CH_2Br + H{-}Br \longrightarrow H_3C{-}CH_2{-}CH_2Br + Br^{\bullet}$ (3)

À la fin de cette boucle de propagation, il y a régénération des radicaux $Br^{\bullet}$.

■ **Terminaison** (ou rupture ; recombinaison de radicaux)



Terminaison : $2\,Br^{\bullet} + M \longrightarrow Br_2 + M$



ou : $2\,R^{\bullet} \longrightarrow R_2$

M est une molécule du milieu, appelée *partenaire de choc*, nécessaire pour absorber l'énergie libérée par la combinaison des deux radicaux $Br^{\bullet}$.

$R^{\bullet}$ désigne le radical $H_3C{-}{}^{\bullet}CH{-}CH_2Br$; l'énergie libérée par la formation de la liaison C–C à partir de deux radicaux peut se répartir entre les énergies de vibration des différentes liaisons de R_2 ; un partenaire de choc n'est donc pas nécessaire.

4.2.2. Régiosélectivité anti-Markovnikov : effet Kharasch

■ La régiosélectivité observée peut être attribuée à l'attaque préférentielle, pour des raisons de moindre encombrement stérique lors de la première étape de propagation, de l'atome de carbone le moins substitué par l'atome de brome. Une autre première étape de propagation est envisageable, avec formation d'un radical différent :



$$H_3C{-}CH{=}CH_2 + Br^{\bullet} \longrightarrow H_3C{-}CHBr{-}{}^{\bullet}CH_2 \qquad (2')$$

Le radical formé dans l'étape (2') est primaire ; il est moins stable que le radical secondaire formé dans l'étape (2). L'étape (2) est donc plus favorable que l'étape (2'). Ceci interprète la régiosélectivité observée et l'effet Kharasch.

■ De façon générale :

La régiosélectivité de l'addition radicalaire du bromure d'hydrogène sur un dérivé éthylénique résulte, lors de la première étape de propagation, de l'attaque préférentielle de l'atome de carbone le moins substitué, ce qui correspond en fait à la formation préférentielle du radical le plus stable.

4.2.3. Stéréochimie

Il n'est **pas observé**, en général, **de stéréosélectivité**. Le passage par un radical considéré comme statistiquement plan donne la même probabilité de fixer l'atome d'hydrogène d'un côté ou de l'autre pour former les deux configurations énantiomères lorsque cet atome de carbone devient asymétrique (les trois liaisons issues de l'atome de carbone porteur de l'électron célibataire sont considérées à 120° dans un plan)(**).

(**) La structure est trouvée quelquefois faiblement pyramidale, mais l'inversion rapide de la configuration de la pyramide revient, pour sa réactivité, à ce qu'elle soit plane.

4.3 • Influence de la nature de l'hydracide HX

Le bromure d'hydrogène est le seul hydracide à donner une addition avec effet Kharasch. L'étape (2) est endothermique et lente avec l'iode, la chaîne ne peut pas se propager. Avec HCl, c'est l'étape (3) qui est endothermique et défavorise la réaction en chaîne.

Pour s'entraîner : **ex. 1.4 et 2.2**

5 Ozonolyse des dérivés éthyléniques (alcènes en particulier)

L'ozonolyse consiste en une rupture oxydative de la double liaison C = C par l'ozone conduisant à des composés carbonylés.

5.1 • L'ozone ou trioxygène 03

Obtention

Lorsqu'un courant de dioxygène gazeux sec est soumis, dans un appareil appelé *ozoniseur*, à la décharge d'un arc électrique, il se forme un mélange de dioxygène et d'ozone à 3 à 4 % en volume d'ozone. L'ozone peut également se former par l'action d'une lumière ultraviolette sur le dioxygène(*).

(*) Il se forme une mince couche d'ozone dans la haute atmosphère entre 15 et 25 km d'altitude sous l'action du rayonnement solaire ultraviolet (entre 220 et 290 nm) ; il en résulte un filtrage des rayonnements U.V. susceptibles d'effets nocifs sur la terre.

Propriétés

L'ozone pur est un gaz dangereux à respirer, caractérisé par une odeur forte (ozone vient du grec *ozein* qui signifie « sentir »), décelable au voisinage d'appareils électriques provoquant des étincelles (en particulier au voisinage des photocopieurs).

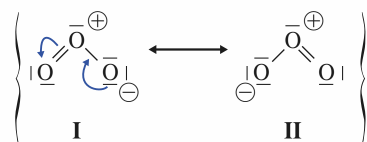
C'est un composé instable, mais sa décomposition est lente à la température ordinaire. La liquéfaction fractionnée permet d'obtenir, à basse température ($\theta_{éb}$ = – 112 °C), un liquide pur, bleu foncé, instable et explosif.

La molécule est diamagnétique et polaire (moment dipolaire de 0,66 D).
L'ozone est un oxydant puissant, comme le montre la valeur élevée du potentiel standard du couple $O_3(g)/O_2(g)$(**), $E°$ = 2,07 V.

(**) La demi-équation s'écrit :
$O_3(g) + 2\,H^+(aq) + 2e^- = O_2(g) + H_2O$

Structure

Elle est représentée par deux formules de Lewis mésomères (I et II) (*doc.* 17), de même poids statistique. Celles-ci se déterminent par la V.S.E.P.R., du fait des répulsions des deux doublets de liaisons et du doublet libre, une structure « trigonale » des doublets et une disposition coudée des atomes.



Doc. 17 Formules mésomères de l'ozone.

5.2 • Réalisation d'une ozonolyse

Ozonation, formation d'un ozonide

Un courant de dioxygène ozonisé est envoyé barboter dans une solution du dérivé éthylénique dans un solvant tel que le dichlorométhane, le méthanol, l'éthanoate d'éthyle, vers – 70 °C(***), jusqu'à persistance d'une teinte bleue (ozone en excès). Il se forme un composé intermédiaire, appelé *ozonide*, isolable, mais explosif.

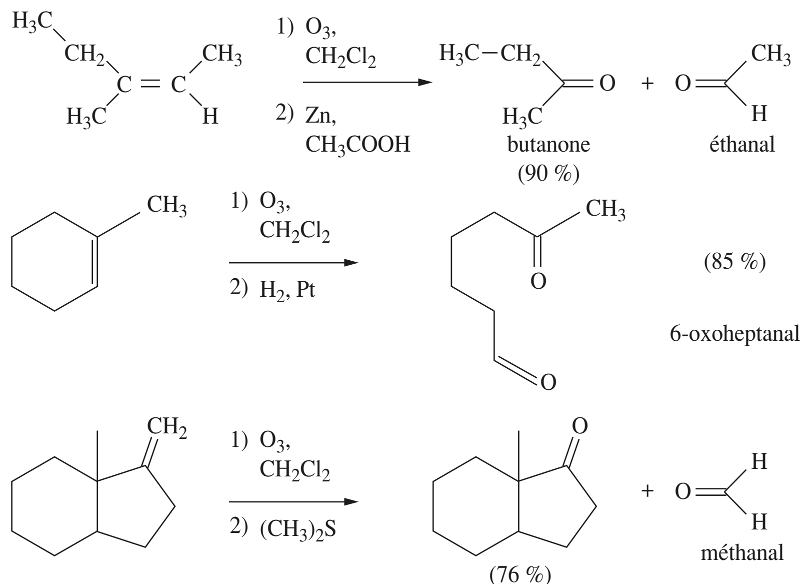
(***) – 78 °C est la température obtenue par un mélange carboglace –propanone. La carboglace est du dioxyde de carbone solide.

Traitement réducteur de l'ozonide : obtention d'aldéhydes et/ou de cétones

Le composé intermédiaire formé, *l'ozonide*, dans une seconde étape, peut être **réduit** par le diméthylsulfure, $(CH_3)_2S$ (oxydé en diméthylsulfoxyde $(CH_3)_2S{=}O$). On laisse remonter la température à sa valeur ambiante et les produits sont versés dans de l'eau avant d'être séparés (élimination du DMSO).

La réduction peut aussi être réalisée par du zinc en présence d'une solution aqueuse d'acide (éthanoïque) ou par le dihydrogène gazeux en présence de platine, catalyseur. Dans ces conditions, l'ozonolyse conduit , après rupture de la double liaison C = C à la formation de deux composés carbonylés, **aldéhydes et/ou cétones**.

Exemples :

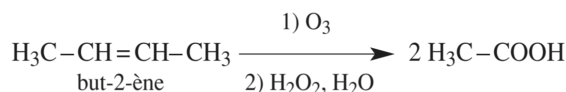


Dans les conditions utilisées, un noyau benzénique ou le groupe hydroxyle d'un alcool ne sont pas oxydés.

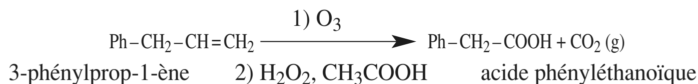
■ **Traitement oxydant de l'ozonide : obtention d'acides carboxyliques et/ou de cétones**

L'ozonide peut aussi subir un **traitement oxydant** par **ajout d'eau oxygénée** (solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène, H_2O_2). Les aldéhydes qui seraient obtenus dans le traitement réducteur précédent sont alors transformés en **acides carboxyliques**.

Exemple :



Dans le cas d'une liaison $C=CH_2$ terminale, l'un des composé formés à partir du groupe $=CH_2$ est le dioxyde de carbone CO_2.

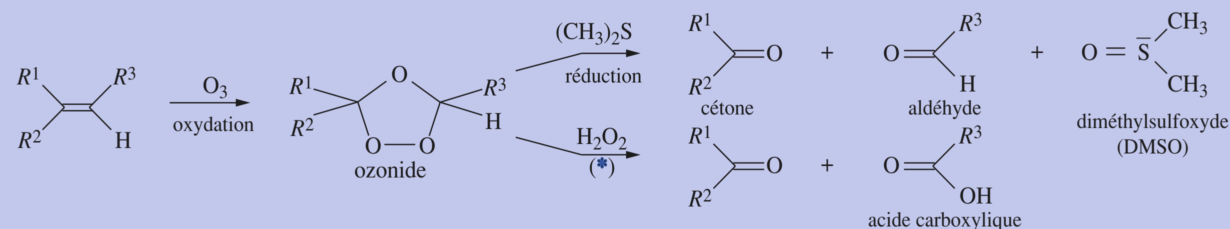


5.3 • Interprétation de l'ozonolyse

■ **Ozonation**

L'ozone oxyde le dérivé éthylénique en ozonide (ou 1,2,4-trioxolane) :

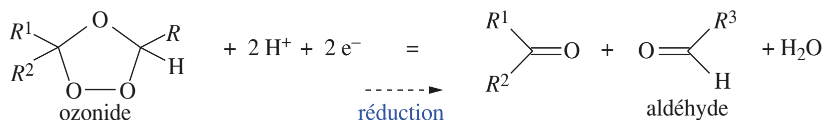
(*) Il n'y a oxydation que si les deux fragments obtenus sont des acides carboxyliques.



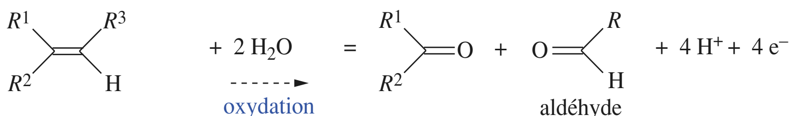
■ L'ozonide est ensuite soit réduit, soit hydrolysé en présence de H_2O_2 selon le traitement opéré.

■ Les demi-équations d'oxydoréduction permettent de vérifier ces oxydations et réductions.

Exemple :



Il y a globalement oxydation du dérivé éthylénique en produits carbonylés.



■ **En synthèse organique, on appelle *ozonolyse* l'action de l'ozone, qu'elle soit suivie d'un traitement réducteur ou oxydant de l'ozonide formé.**

Remarque

On parle quelquefois, à tort, d'ozonolyse oxydante ou réductrice. Dans les deux cas, il y a oxydation du dérivé éthylénique en ozonide et globalement toujours en composés carbonylés. C'est le traitement de l'ozonide qui peut être oxydant ou réducteur.

5.4 • Intérêt de l'ozonolyse des alcènes

■ **Synthèse**

L'ozonolyse des dérivés éthyléniques est d'usage courant en synthèse. Elle permet une rupture très sélective de la double liaison C=C, souvent sans réactions parasites qui peuvent apparaître sous l'action d'autres oxydants puissants. L'obtention d'aldéhydes est intéressante, car l'oxydation d'un alcool primaire conduit souvent à l'acide carboxylique.

■ **Analyse qualitative**

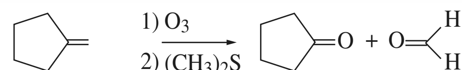
Elle a longtemps été utilisée en analyse qualitative dans la détermination de la structure d'un alcène. En effet, les aldéhydes et cétones formés dans une ozonolyse *en milieu* réducteur peuvent être facilement identifiés. Mais les techniques spectroscopiques remplacent aujourd'hui avantageusement cette méthode.

APPLICATION 4

Identification d'un dérivé éthylénique

*L'action de l'ozone suivie d'un traitement par le sulfure de diméthyle sur un dérivé éthylénique **A** de formule brute* C_6H_{10} *fournit du méthanal et de la cyclopentanone. Déterminer la formule du dérivé **A**. Qu'aurait donné une ozonolyse avec traitement oxydant de l'ozonide ?*

Le dérivé ***A*** est obtenu en recombinant les produits d'ozonolyse, ce qui est obtenu en lisant de droite à gauche le schéma suivant. ***A*** est donc le méthylidènecyclopentane. Le schéma de son ozonolyse est :



méthylidènecyclopentane cyclopentanone méthanal

Une ozonolyse avec traitement oxydant de l'ozonide aurait donné du dioxyde de carbone et la cyclopentanone.

Pour s'entraîner : **ex. 7, 18 et 19**

CQRF

Structure

La structure des dérivés éthyléniques est « plane » : les atomes de carbone trigonaux de la liaison C = C et les quatre atomes qui leur sont liés ont leur noyau dans un même plan, les trois liaisons issues d'un atome de carbone trigonal sont à 120° dans un plan. La rotation autour de la liaison double n'est en général pas possible et les deux configurations diastéréoisomères qui peuvent en résulter sont alors séparables.

Réactivité de la double liaison C=C

• Un réactif nucléophile est donneur de doublet à un autre réactif, dit électrophile, qui accepte ce doublet, pour établir une liaison entre eux, cette mise en commun de doublet étant appréciée du point de vue de sa vitesse (point de vue cinétique).

Une base de Lewis est donneur de doublet à un autre réactif, dit acide de Lewis, qui accepte ce doublet, pour établir entre eux une liaison, cette mise en commun de doublet étant appréciée du point de vue du caractère plus ou moins total de la réaction (point de vue thermodynamique).

Un réactif nucléophile est une base de Lewis, un réactif électrophile est un acide de Lewis, et réciproquement.

• Les propriétés des liaisons C=C sont liées à leur structure :

caractéristique	conséquence
zone riche en électrons	attaque par • des acides • des électrophiles • des oxydants
insaturation	réactions d'addition et de polymérisation
site de moindre résistance de la chaîne carbonée	coupure sélective par ozonolyse

Régiosélectivité de l'addition

• ***Addition ionique : Markovnikov***

– *Énoncé* I *pour un alcène*

L'addition d'un composé $H^{\delta\oplus}-A^{\delta\ominus}$ sur la double liaison d'un alcène dissymétrique conduit de façon préférentielle à la fixation du groupe *A* sur l'atome de carbone le plus substitué, donc de la fixation de l'atome d'hydrogène sur l'atome de carbone le moins substitué.

– *Énoncé* II *général*

Lors de l'addition d'un composé $H^{\delta\oplus}-A^{\delta\ominus}$ sur un dérivé éthylénique, le produit majoritaire est celui provenant du carbocation le plus stable, formé par fixation du proton $H^{\oplus}$ sur l'un des deux atomes de carbone de la double liaison (dans l'étape 1 du mécanisme).

• ***Addition radicalaire : effet Kharasch***

L'orientation régiosélective de l'addition radicalaire du bromure d'hydrogène sur un dérivé éthylénique dissymétrique résulte, lors de la première étape de propagation, de l'attaque préférentielle de l'atome de carbone le moins substitué, ce qui correspond à la formation préférentielle du radical le plus stable.

stéréochimie anti de l'addition

Lors de l'addition *anti* d'un réactif sur une double liaison C=C, les deux atomes ou groupes issus du réactif se fixent de part et d'autre du plan de la double liaison.

Réactions d'addition(*)

	réactif	électrophile ionique dihalogène X_2	électrophile ionique hydracide HX	électrophile ionique eau H_2O	radicalaire HBr
conditions et bilan	conditions	$Cl_2 > Br_2$ sans catalyseur, à température ordinaire	HI > HBr > HCl HX gazeux, alcène liquide, ou dans un solvant inerte	catalyse acide $H^{\oplus}$ (H_2SO_4)	seul hydracide : HBr solvant apolaire, présence de peroxydes ou d'U.V.
	produit obtenu à partir d'un alcène	dérivé dihalogéné vicinal dihalogénoalcane	dérivé halogéné halogénoalcane	alcool alcanol	dérivé halogéné halogénoalcane
	exemple : sur le 1-méthylcyclohexène	Cl, Cl, H + Cl, Cl, H	Cl	OH	Br
observations expérimentales	régiosélectivité		Markovnikov	Markovnikov	anti-Markovnikov, effet Kharasch
	cinétique	$v = k\,.\,[E].[Cl_2]$ complexe avec Br_2	complexe		
	effet de groupes alkyle substituants	v augmente	v augmente	v augmente	
	stéréospécificité	*anti* à 100 %	en général non	non	en général non
mécanisme		deux étapes intermédiaire ion halonium ponté	deux étapes intermédiaire carbocation	deux étapes intermédiaire carbocation	réaction radicalaire en chaîne : • amorçage et transfert pour former $Br^{\bullet}$: $RO{-}OR \longrightarrow 2RO^{\bullet}$ $RO^{\bullet} + HBr \longrightarrow ROH + Br^{\bullet}$ • fixation de $Br^{\bullet}$ sur la liaison C=C donnant le radical le plus stable et régénération de $Br^{\bullet}$ par action de HBr sur ce radical • terminaisons

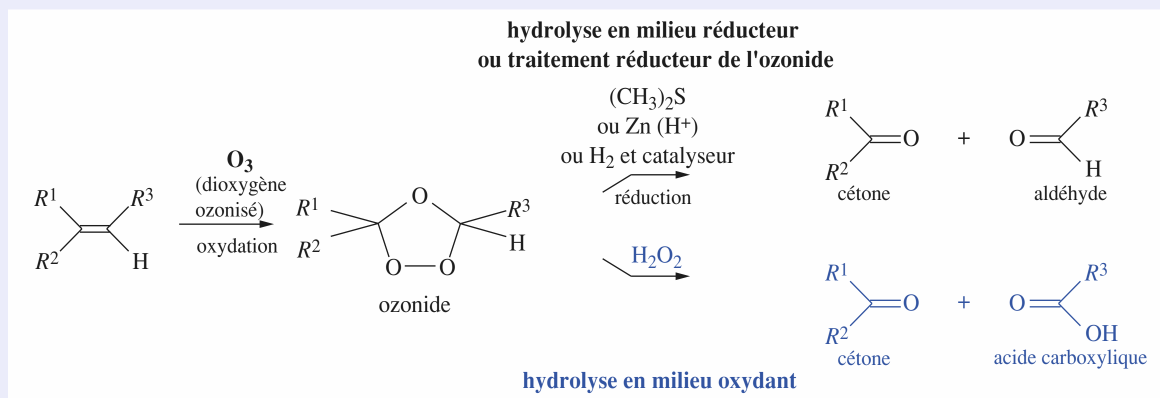
(*) D'autres réactions d'addition seront vues en seconde année (PC, PC*).

Réactions d'ozonolyse

- L'oxydation par l'ozone (dioxygène ozonisé) à basse température donne un ozonide.
- L'hydrolyse de l'ozonide :

– par traitement réducteur (sulfure de diméthyle, zinc en milieu acide aqueux, dihydrogène et catalyseur) conduit à la rupture de la double liaison C=C de l'éthylénique de départ et à la formation d'aldéhyde et/ou de cétone ;

– par traitement en milieu oxydant (H_2O_2) conduit à la rupture de la double liaison C=C de l'éthylénique de départ et à la formation d'acide carboxylique et/ou de cétone.



Conseils :
Dans les exercices, il convient de déterminer le produit de la réaction proposée, mais aussi d' ***interpréter la réaction par un mécanisme ou un schéma réactionnel*** *en utilisant systématiquement et soigneusement les* ***flèches de déplacement de doublets d'électrons****, de préciser les étapes cinétiquement déterminantes, d'envisager les problèmes éventuels de régiosélectivité ou de stéréosélectivité et de préciser les produits majoritaires attendus.*
Dans les synthèses à proposer, l'essentiel est de trouver la suite de réactions à réaliser en indiquant les réactifs pratiques et les conditions opératoires convenables.

Applications directes du cours

Différentes réactions - régio et stéréosélectivité (ex. 1 et 2)

1 Déterminer le (ou les) produit(s) de réaction :

1 • du dibrome ;

2 • du chlorure d'hydrogène ;

3 • d'une solution aqueuse d'acide sulfurique ;

4 • du bromure d'hydrogène en présence de peroxydes sur :

a. le 2-méthylpent-1-ène ;

b. le (*E*)-3-méthylhex-3-ène ou le (*Z*)-3-méthylhex-3-ène ;

c. le 1-éthylcyclopentène.

2 Quel est le produit organique majoritaire formé par action :

a. du 2-méthylbut-2-ène ;

b. du (*E*)-3-méthylpent-2-ène ;

c. du 1-méthylcyclohexène avec chacun des réactifs suivants :

1 • chlorure d'hydrogène HCl ?

2 • bromure d'hydrogène en présence de peroxydes ?

3 • une solution aqueuse diluée d'acide sulfurique ?

4 • dibrome Br_2 en solution dans CCl_4 ?

Préciser la stéréochimie éventuelle des produits majoritaires.

3 Régiosélectivité

Le bromure d'hydrogène est mis à réagir sur le 2-méthylbut-1-ène en présence de peroxyde de benzoyle en solvant apolaire. Déterminer le produit majoritaire et justifier sa formation en rappelant le mécanisme. Sous combien de configurations existe le produit majoritaire ? Justifier son éventuelle activité optique.

Stéréochimie de l'addition des dihalogènes (ex. 4 à 6)

4 **1 • a.** L'addition de dibrome sur le (*Z*)-but-2-ène conduit à un produit dédoublable en deux énantiomères. Représenter ces deux énantiomères en projection de Newman.

b. Quelle conclusion peut-on tirer quant au mécanisme de cette réaction d'addition ?

2 • Le produit d'addition du dibrome sur le (*E*)-but-2-ène est-il chiral, racémique, optiquement actif ou inactif ?

5 L'addition du dibrome sur la double liaison C=C de l'acide maléique (ou (*Z*)-butènedioïque) donne l'acide 2,3-dibromosuccinique racémique.
L'addition du dibrome sur la double liaison C=C de l'acide fumarique (ou (*E*)-butènedioïque) donne l'acide 2,3-dibromosuccinique qui ne peut être dédoublé en énantiomères. Expliquer ces faits à l'aide des mécanismes de réaction.

6 Préciser la stéréochimie des produits obtenus par action du dichlore sur :

1 • le (*Z*)-1,2-diphényléthène ;

2 • le (*E*)-1,2-diphényléthène.

7 Produits d'ozonolyse

1 • Déterminer les produits résultant de l'action de l'ozone suivie d'un traitement réducteur des produits suivants ; les nommer. Préciser des conditions opératoires possibles.

a. (*Z*)-3-méthylhex-3-ène ?

b. cyclohexène ?

c. 1-méthylcyclopentène ?

d. 3-méthylhepta-2,4-diène ?

2 • Mêmes questions si l'action de l'ozone est suivie d'un traitement oxydant.

Utilisation des acquis

8 Polarité des dichloroéthènes

Calculer le moment dipolaire des isomères du dichloroéthène, connaissant les moments dipolaires de liaison suivants :

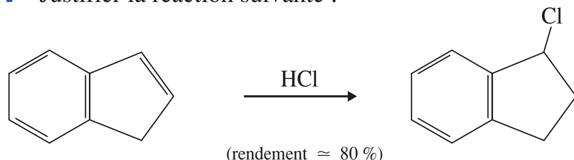
	liaison $C_{trigonal}-H$	liaison $C_{trigonal}-Cl$
p(D)	0,4	2,2

(D est le symbole du debye, unité de moment dipolaire.)

9 Régiosélectivité

Dans les réactions suivantes, il n'y a pas d'addition sur le noyau benzénique.

1 • Justifier la réaction suivante :



2 • Quel est le produit (très majoritaire) formé par addition de l'iodure d'hydrogène sur le 1-phénylprop-1-ène ?

3 • En utilisant les données des électronégativités du chlore et de l'iode, indiquer quel est le produit majoritaire résultant de l'addition du chlorure d'iode ICl sur :

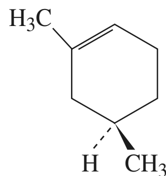
a. le 2-méthylbut-2-ène ;

b. le 1-phénylprop-1-ène.

4 • Proposer une explication de l'obtention majoritaire de 1-méthoxy-2-méthylpropan-1-ol par action de l'eau, en milieu acide, sur le 1-méthoxy-2-méthylprop-1-ène ?

10 Addition électrophile et stéréoisomères

Soit le composé ***A*** ci-contre.



1 • Quelle est la configuration absolue (*R* ou *S*) de l'atome de carbone asymétrique de ***A*** ?

2 • Traité par un courant de chlorure d'hydrogène gazeux sec, ***A*** donne en majorité deux diastéréoisomères ***B*** et ***C***. Représenter les structures spatiales de ***B*** et ***C*** et proposer un mécanisme permettant d'interpréter leur formation.

3 • Si ***B*** ou ***C*** sont traités par une solution d'hydroxyde de sodium, un mélange de cinq produits est obtenu. L'un deux est identique à ***A***. Deux autres, ***E*** et ***F*** sont isomères de ***A*** (***F*** est obtenu en très faible quantité). Donner les structures spatiales des cinq produits obtenus : ***A***, ***E***, ***F***, ***G*** et ***H***. Expliquer la formation, à partir de ***B*** ou de ***C***, des produits ***G*** et ***H*** et de l'un des produits ***A***, ***E*** ou ***F***. SOS

SOS : • *E et F résultent de l'élimination des atomes* H *et* Cl *sur deux atomes de carbone voisins ;*
• *G et H sont des diastéréoisomères ; ils résultent de la substitution de* Cl *par* OH.

11 Stéréochimie de l'addition

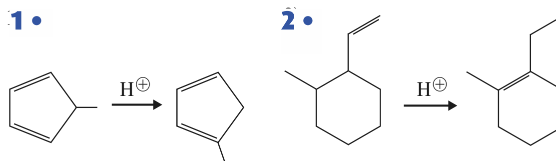
1 • Quel(s) produit(s) sont obtenus par hydratation en milieu acide de l'acide fumarique (ou acide (*E*)-butènedioïque) ? Préciser leurs configurations et leurs proportions. Le mélange obtenu est-il optiquement actif ? (la même réaction effectuée biologiquement au cours du cycle de Krebs produit spécifiquement l'acide (*S*)-malique (ou acide (*S*)-2-hydroxybutanedioïque)).

2 • L'addition de l'eau lourde D_2O, catalysée par l'enzyme fumarase, sur l'acide fumarique conduit à l'acide malique deutéré : HOOC–CHOD–CHD–COOH
pour lequel la configuration absolue de l'atome de carbone 2 est *S* et celle de l'atome de carbone 3 est *R*. Donner la représentation de Cram de cet acide malique deuteré. Montrer qu'une addition stéréospécifique *anti* de l'eau lourde sur l'acide fumarique conduit à deux stéréoisomères. Représenter ceux-ci dans l'espace.

3 • L'addition d'eau lourde D_2O sur l'acide fumarique, en présence de catalyseur, est une addition *syn* (addition sur les deux atomes de carbone de la double liaison du même côté du plan formé par ces atomes et ceux qui leur sont liés). Le produit obtenu est-il optiquement actif ? Représenter sa structure spatiale et préciser la configuration absolue des atomes concernés.

12 Réarrangements

Proposer un mécanisme rendant compte des observations expérimentales suivantes :



Synthèses à proposer (ex. 13 à 16)

Pour résoudre certaines questions des exercices 13 à 16, on pourra utiliser les résultats suivants qui seront établis en deuxième partie PCSI option PC.
• un dérivé halogèné *R–X* traité *à froid* par une *solution diluée* de soude $Na^+ + HO^-$ donne l'alcool *R*–OH ;
• un dérivé halogèné *R–X chauffé* en présence d'une *solution concentrée* de soude $Na^+ + HO^-$ donne un mélange d'alcènes. L'alcène formé majoritairement est celui dont la double liaison est la plus substituée.

13 Indiquer une méthode de préparation simple : SOS

1 • du 2-bromopropane à partir de 1-bromopropane ;

2 • du 1-bromopropane à partir de 2-bromopropane ;

3 • du butan-1-ol à partir de but-1-ène.

SOS : *Dans les trois cas deux étapes sont nécessaires et suffisantes.*

14 Proposer une suite de réactions permettant de passer du 1,6-diméthylcyclohex-1-ène au 1,2-diméthylcyclohex-1-ène. Préciser les conditions expérimentales. **SOS**

SOS : *Deux étapes bien choisies suffisent.*

15 Proposer des suites de réactions, en précisant les conditions expérimentales, permettant de passer :

1 • du 2,3,5-triméthylhex-3-ène :

a. au 2,3,5-triméthylhex-2-ène ;

b. au 2,4,5-triméthylhex-2-ène.

2 • du pent-1-ène :

a. au pentan-1-ol ;

b. au pentan-2-ol.

3 • du chlorocyclopentane au *trans*-1-2-dichlorocyclopentane.

16 Soit ***A*** le 2-méthylcyclopentanol et ***B*** le 1-méthylcyclopentanol. Proposer des suites de réactions, en précisant les conditions expérimentales, permettant de passer de ***A*** à ***B*** ou de ***B*** à ***A***. **SOS**

SOS : *Chauffé en milieu acide un alcool donne majoritairement l'alcène le plus substitué.*

17 Dosage d'une solution de 1-méthyl-cyclohexène par le bromure d'iode

Deux erlenmeyers contiennent chacun 10,00 cm^3 d'une solution à environ 0,2 $mol.L^{-1}$ de bromure d'iode IBr dans l'acide éthanoïque.

1 • Dans l'erlenmeyer n° 1 sont ajoutés 5,00 cm^3 d'une solution de 1-méthylcyclohexène dans l'acide éthanoïque et un peu d'éthanoate de mercure(II) qui sert de catalyseur. Quel corps est formé ? La solution obtenue est-elle optiquement active ? Proposer un mécanisme pour la réaction. **SOS**

2 • Dans l'erlenmeyer n°2 est versé un excès d'iodure de potassium. Le diiode formé est dosé par une solution 0,100 $mol.L^{-1}$ de thiosulfate de sodium, le volume versé à l'équivalence est $V_2 = 39{,}0\ cm^3$. Quelle est la concentration exacte de la solution utilisée de bromure d'iode dans l'acide éthanoïque ? Comment l'équivalence est-elle pratiquement détectée ?

3 • Ces opérations sont répétées dans l'erlenmeyer n°1. Comment l'excès de bromure d'iode par rapport au 1-méthylcyclohexène se manifeste-t-il ? Le volume de thiosulfate versé à l'équivalence est $V_1 = 19{,}5\ cm^3$. Quelle est la concentration en 1-méthylcyclohexène de la solution dosée ?

SOS : *Utiliser les électronégativités du brome et de l'iode pour déterminer la polarité de* I–Br.

18 Dérivé éthylénique déterminé par les produits d'ozonolyse

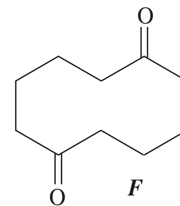
1 • Quels dérivé éthyléniques (donner leur nom) donnent par ozonation et traitement réducteur de l'ozonide les composés suivants :

a. de la butanone et de l'éthanal ?

b. de la propanone (uniquement) ?

c. du butanedial, du méthanal et de l'éthanal ?

d. de l'hexanedial (uniquement ; éthylénique à six atomes de carbone) ?



e. du 4-oxopentanal (uniquement ; éthylénique à cinq atomes de carbone) ?

f. de la cyclodécane-1,6-dione ***F*** ?

19 L'action de dioxygène ozonysé, suivie d'un traitement réducteur, sur une hormone d'insecte de formule $C_{21}H_{40}$ donne trois produits :

A : $CH_3(CH_2)_{10}CHO$

B : $CH_3(CH_2)_4CHO$

C : $HOCCH_2CHO$

Est-il possible de déterminer sans ambiguïté la formule de cette hormone ? Sinon, écrire la formule développée de ses stéréoisomères.

8 Organomagnésiens mixtes

OBJECTIFS

- Connaître le mode et les conditions expérimentales de préparation des organomagnésiens mixtes.
- Connaître la réactivité nucléophile et basique des organomagnésiens mixtes.
- Connaître les réactions d'addition sur le groupe carbonyle (cétones, aldéhydes, esters, chlorures d'acyle, anhydride d'acide), sur le dioxyde de carbone, sur le groupe –C≡N d'un nitrile et sur les époxydes.

PRÉREQUIS

- Définition et nomenclature d'un aldéhyde, d'une cétone, d'un ester, d'un anhydride d'acide (*cf.* 1re *S et Term S*).
- Stéréochimie (*cf. chap.* 6).
- Définition d'un réactif électrophile ou nucléophile, d'un acide et d'une base de Lewis (*cf. chap.* 7 § 2.2.1).
- Mésomérie (*cf. chap.* 2).

INTRODUCTION

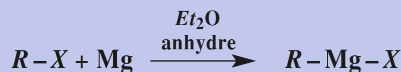
Les organomagnésiens font partie des dérivés organométalliques dont la structure comporte une liaison carbone-métal. Les organomagnésiens mixtes ont la formule schématique R–Mg–*X, où R représente un groupe hydrocarboné (éventuellement substitué)et X, un atome d'halogène. Ces dérivés ont été découverts par le chimiste français Victor Grignard*(*) *et sont encore souvent appelés « réactifs de Grignard » (*Grignard reagent, *en anglais).*
Les organomagnésiens sont exclusivement des intermédiaires de synthèse. Ils permettent une très grande variété de synthèses intéressantes, en particulier du fait de la création de liaisons carbone-carbone. Ces réactions sont pratiquées principalement au laboratoire ; l'industrie ne les met en œuvre que dans de rares cas, lorsque d'autres méthodes ne sont pas utilisables, et pour des produits à forte valeur comme les arômes, les parfums ou les produits biologiques : le linalol, des stéroïdes, la vitamine A1, …
L'étude de ces dérivés sert d'introduction et de modèle à l'étude des autres organométalliques dont l'intérêt ne cesse de croître en raison de leur sélectivité.
Des réactions faisant intervenir d'autres organométalliques seront abordées en deuxième année.

(*) *Victor Grignard* (1871-1935), *né à Cherbourg, professeur à l'Université de Lyon. Il a découvert les organomagnésiens mixtes en* 1900 *et obtenu le prix Nobel de Chimie en* 1912.

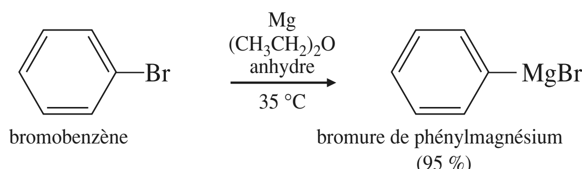
1 Préparation

1.1 • Principe

Un dérivé organomagnésien est préparé en faisant réagir un dérivé halogéné $R-X$ sur le métal magnésium dans un solvant anhydre approprié, principalement l'éther $H_3C-CH_2-O-CH_2-CH_3$ (ou éthoxyéthane). L'équation de cette **réaction exothermique** est :



Exemple :

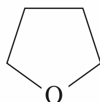


(*) Dans l'industrie, l'éthoxyéthane ($\theta_{éb}$ = 33 °C), très inflammable, tend à être remplacé par des solvants moins volatils tels que :

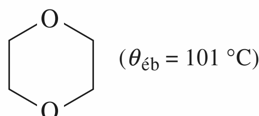
• l'oxyde de diisopropyle : $[(CH_3)_2CH]_2O$ ($\theta_{éb}$ = 69 °C) ;

• le tétrahydrofurane (THF) : ($\theta_{éb}$ = 64,5 °C).

Tétrahydrofurane :



Dioxane :



(**) L'éther utilisé pour la synthèse magnésienne est conservé dans un flacon contenant du sodium ou du tamis moléculaire : le sodium réagit avec toute trace d'eau. Le tamis moléculaire est constitué de zéolithes artificielles, aluminosilicates dont la structure possède des cavités qui ont la propriété de fixer les molécules d'eau. Par chauffage ultérieur, ces zéolithes peuvent être régénérées par élimination de l'eau incluse. Le solvant doit en fait être aprotique (*cf.* § 3) et être une base de Lewis pour former un adduit de Lewis avec l'atome de magnésium (*cf.* § 2.2.2.).

Si l'éthoxyéthane est le solvant(*) le plus couramment employé, d'autres éthers-oxydes peuvent le remplacer comme le tétrahydrofurane THF (ou oxacyclopentane) et le dioxane. Ce dernier est choisi en général, car il est moins inflammable que l'éthoxyéthane et parce que sa température d'ébullition plus élevée permet une température de réaction plus favorable à des substances moins réactives.

Il faut éviter :

• impérativement toute trace d'eau, utiliser un solvant aprotique donc anhydre(**), une verrerie et du magnésium très secs ;

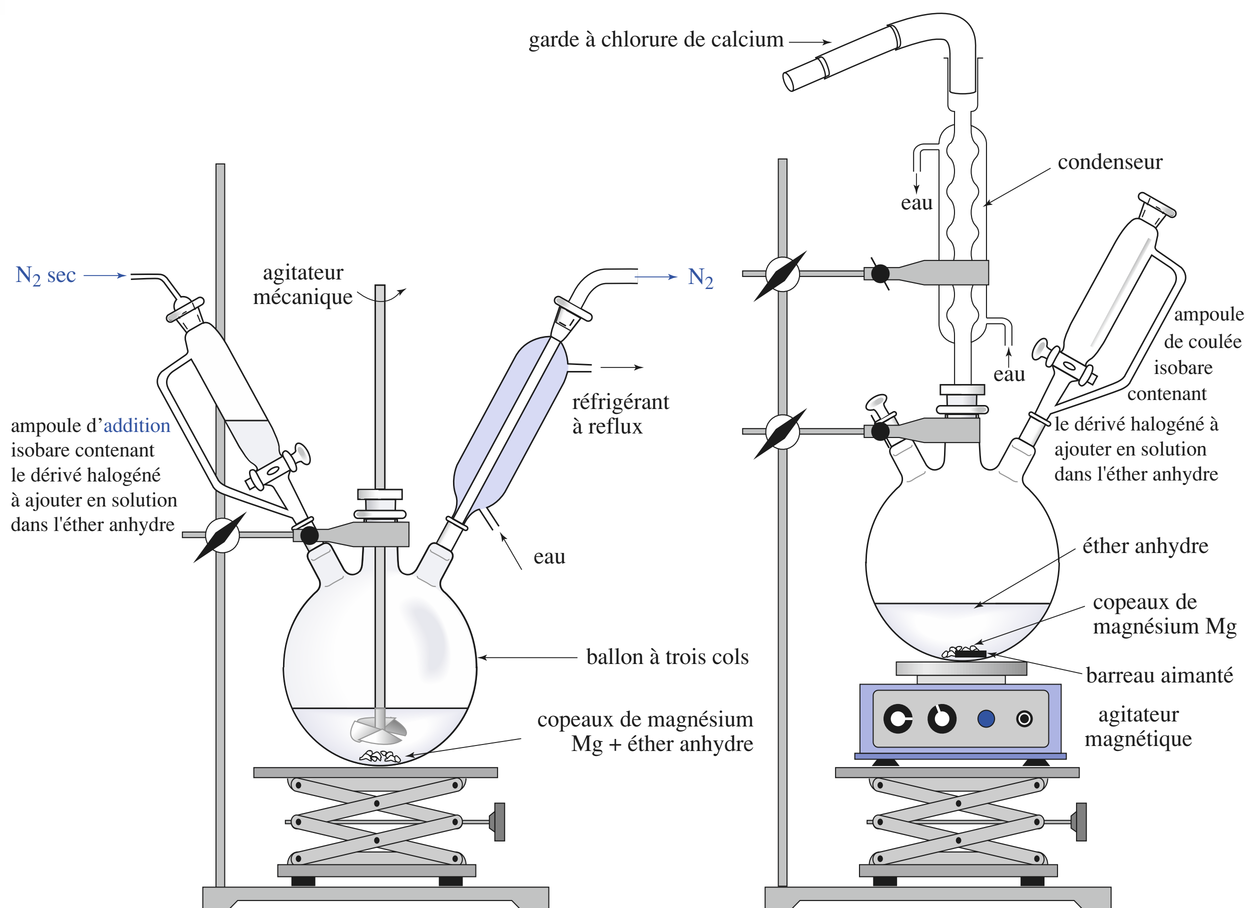
• le contact avec le dioxygène et le dioxyde de carbone.

L'organomagnésien formé peut réagir avec le dioxygène et le dioxyde de carbone (*cf. § 7 et* 5) ; une manipulation soignée se fait donc sous atmosphère inerte, obtenue par balayage de diazote, par exemple.

1.2 • Mode opératoire

■ La réaction est effectuée le plus souvent dans un ballon à trois cols (dit *ballon tricol*) équipé d'un réfrigérant et d'une ampoule d'addition. Un balayage de diazote peut être réalisé (*doc.* 1a, page suivante). Sinon le réfrigérant est surmonté d'une garde contenant du chlorure de calcium, desséchant évitant l'entrée de vapeur d'eau dans le ballon tout en laissant la pression dans le ballon égale à la pression extérieure (*doc.* 1b page suivante).

Le col central permet l'adaptation d'un agitateur mécanique par l'intermédiaire d'un joint qui assure l'étanchéité (en téflon actuellement). Lorsque le milieu ne devient pas trop visqueux, un agitateur magnétique et un barreau aimanté peuvent être utilisés.



Doc. 1 Montages pour une synthèse magnésienne avec balayage de diazote (**a**) ; sans balayage (**b**).
a) L'emploi d'une ampoule d'addition, ou ampoule de coulée, isobare permet l'introduction d'un réactif en laissant le bouchon sur l'ampoule.
b) Une garde à chlorure de calcium, retenu entre deux tampons de laine de verre, laisse le contenu du ballon sous la pression atmosphérique, mais évite les rentrées d'humidité de l'air.

(*) Éventuellement, l'addition d'un peu de diiode solide ou de 1,1-dibromoéthane aide au démarrage, par catalyse.

■ Le magnésium en copeaux secs et un peu d'éther anhydre sont placés dans le ballon ; une partie du dérivé halogéné, en solution dans de l'éther anhydre, est ajoutée. La réaction démarre au bout de quelques instants, spontanément ou par suite d'un très léger chauffage(*). La solution devient opalescente, puis grise. L'exothermicité se manifeste par l'apparition de bulles au contact du magnésium (ébullition de l'éther), puis par le reflux d'éther au bas du réfrigérant. Le reste du dérivé halogéné en solution dans l'éther anhydre est ajouté progressivement (goutte à goutte) par l'ampoule d'addition. On peut être amené à refroidir le ballon en le plaçant dans un bain d'eau froide, pour « calmer » la réaction, si le reflux devient trop fort. En fin de réaction, on peut chauffer un peu le ballon pour achever la réaction, puis on le refroidit. Le magnésium disparaît progressivement mais pas totalement, car on l'introduit en excès. En fin de réaction, le ballon contient une solution gris foncé de l'organomagnésien dans l'éther.

■ L'organomagnésien n'est pas isolé ; dans une étape ultérieure, un réactif est ajouté à la solution magnésienne.

■ La dernière étape, après réaction avec ce réactif, consiste toujours en une hydrolyse du milieu réactionnel, en général en milieu acide(*). La phase éthérée, contenant le produit de la synthèse, est alors séparée de la phase aqueuse par décantation dans une ampoule à décanter. Il faut généralement procéder à deux ou trois extractions à l'éther pour récupérer le produit encore contenu dans la phase aqueuse. Les diverses phases éthérées sont ensuite rassemblées et séchées, par exemple avec du sulfate de magnésium anhydre. L'élimination du solvant (en général, par évaporation sous pression réduite) permet de récupérer le produit souhaité.

La suite de ces étapes (préparation de l'organomagnésien, réaction, hydrolyse) constitue une **synthèse magnésienne**.

1.3 • Facilité de la réaction ; cas particuliers

La facilité de la synthèse d'un organomagnésien décroît :

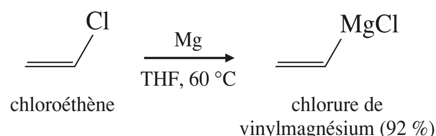
• des dérivés iodés aux dérivés bromés et aux dérivés chlorés (les dérivés chlorés requièrent l'emploi d'un solvant de température d'ébullition plus élevée ; les dérivés fluorés ne sont pas réactifs(**)(***)) ;

• des dérivés halogénés tertiaires aux primaires ;

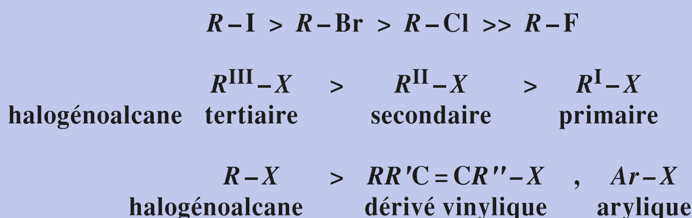
• des halogénoalcanes aux dérivés vinyliques (du type $RR'C=CR''-X$) et aryliques $Ar-X$ (comprenant les dérivés benzéniques $Ph-X$; Ar représente un groupe aryle, Ph le groupe phényle – C_6H_5). L'emploi de tétrahydrofurane THF (plus basique que l'éthoxyéthane) comme solvant stabilise davantage l'organomagnésien (*cf.* § 2.2.), ce qui augmente la vitesse de formation de l'organomagnésien et permet de préparer des dérivés organomagnésiens vinyliques ;

• les dérivés allyliques et benzyliques sont difficiles à préparer (*cf.* § 3.2.2.).

Exemple :



Évolution de la réactivité, où « > » signifie « réagit plus vite que » :



$$R-I > R-Br > R-Cl >> R-F$$

	$R^{III}-X$	>	$R^{II}-X$	>	$R^{I}-X$
halogénoalcane	**tertiaire**		**secondaire**		**primaire**

$R-X$	>	$RR'C=CR''-X$	,	$Ar-X$
halogénoalcane		**dérivé vinylique**		**arylique**

(*) L'hydrolyse du produit de la synthèse magnésienne est en général très vive. Elle est d'abord réalisée avec quelques glaçons et de l'eau froide. Elle est achevée avec une solution diluée d'acide (sulfurique par exemple). Dans le cas où l'on cherche à éviter la déshydratation facile d'un alcool obtenu, on utilise une solution de chlorure d'ammonium.

(**) L'industrie utilise essentiellement les dérivés chlorés pour des raisons de moindre coût. Un faible pourcentage de dérivé bromé, plus réactif, peut servir à démarrer la réaction de formation de l'organomagnésien.

(***) L'emploi de poudre de magnésium (noire), obtenue par réduction de sels de magnésium par le sodium ou le potassium rend la réaction de formation d'organomagnésien plus rapide et la rend possible avec des dérivés vinyliques ou fluorés.

halogène	formule
tertiaire	R_3C-X
secondaire	R_2CH-X
primaire	$R-CH_2-X$

1.4. Réactions secondaires lors de la préparation d'un organomagnésien

Dans toute synthèse organique, le rendement est inférieur à 100 %, car la réaction peut ne pas être totale (il reste alors des réactifs comme impuretés du produit recherché), mais aussi parce que des réactions parasites se produisent. L'analyse du produit obtenu permet de connaître ces impuretés. Il importe de comprendre leur origine.

Dans le cas de la préparation d'un organomagnésien, des réactions peuvent être évitées, comme celles dues à des traces d'eau (*cf.* § 3.1.1.) ou à la présence de dioxygène (*cf.* § 7) et de dioxyde de carbone (*cf.* § 4.3.). Une autre réaction parasite résulte de la coexistence de l'organomagnésien et du dérivé halogéné, qui peuvent réagir selon le bilan :



$$R\text{MgX} + R-X \longrightarrow R-R + \text{Mg}X_2 \qquad (cf.\ \S\ 3.2.)$$

Cette réaction est appelée *duplication*, car deux groupes R se retrouvent liés.

C'est pour minimiser l'influence de cette dernière réaction qu'il convient d'**introduire le dérivé halogéné progressivement**, mais surtout de **mettre le magnésium en excès.**

2 Relation structure-réactivité

2.1 • Caractère polaire de la liaison carbone-métal

La liaison carbone-métal est covalente à caractère ionique partiel, $C^{\delta\ominus}-M^{\delta\oplus}$, conformément aux électronégativités du carbone et du métal (*doc.* 2). La liaison $C^{\delta\ominus}-Mg^{\delta\oplus}$ d'un organomagnésien se trouve donc intermédiaire entre les liaisons $C^{\delta'\ominus}-M^{\delta'\oplus}$ très ioniques des métaux alcalins et les liaisons $C^{\delta''\ominus}-M^{\delta''\oplus}$ fortement covalentes des métaux comme le mercure (avec $\delta'' < \delta < \delta'$) ; sa réactivité est également intermédiaire.

L'ionisation est réalisée si le solvant stabilise les ions formés ; elle est d'autant plus facile que le caractère ionique de la liaison $C-M$ est plus marqué.

liaison $C^{\delta\ominus}-M^{\delta\oplus}$	C–K	C–Na	C–Li	C–Mg	C–Al	C–Zn	C–Cd	C–Pb	C–Hg
électronégativité de M dans l'échelle de Pauling χ_P	0,82	0,93	0,98	1,31	1,61	1,65	1,69	1,87	2,00
% ionique de la liaison	53	48	46	32	20	18	17	11	7
caractère de la liaison $C^{\delta\ominus}-M^{\delta\oplus}$ et conséquence pour le composé organométallique correspondant	ionique • très réactif • peu volatil							covalent • peu réactif • volatil	

Doc. 2 Pourcentage ionique de quelques liaisons carbone-métal : $\chi_P(C) = 2{,}5$.

2.2 • Structure des organomagnésiens

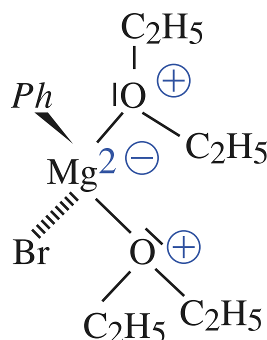
Le magnésium peut donner deux types de composés :

• des dérivés dits *symétriques*, de formule générale $R-\text{Mg}-R$;

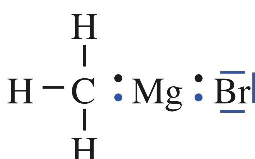
• des dérivés dits *mixtes*, de formule générale $R-\text{Mg}-X$, où X est un halogène.

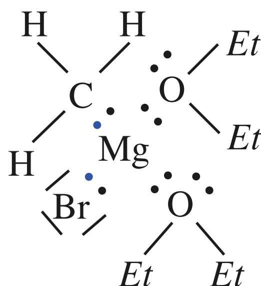
2.2.1. Données expérimentales

L'étude aux rayons X de quelques organomagnésiens mixtes ($H_3C-CH_2-Mg-Br$, $Ph-Mg-Br$) qui ont pu être isolés à l'état cristallisé, a montré que deux molécules d'éthoxyéthane participent à la structure de



Doc. 3 Structure d'un organomagnésien à l'état solide.





Doc. 4 Formation des liaisons autour de l'atome de magnésium. Les charges formelles ne sont pas indiquées.

(*) $\delta^{\oplus}$ et $\delta^{\ominus}$ représentent les charges partielles portées par les atomes considérés sans précision sur la valeur de cette charge. On note ainsi $C^{\delta\ominus}-Mg^{\delta\oplus}$ et $R^{\delta\oplus}-X^{\delta\ominus}$ sans pour autant que les charges partielles portées par C et X soient égales.

(**) La liaison $Mg-X$ est également polarisée $Mg^{\delta\oplus}-X^{\delta\ominus}$, mais cette polarisation n'est pas responsable d'une grande réactivité. En effet, la rupture de cette liaison polaire, réalisée en solution aqueuse, conduit à des ions $X^{\ominus}$ et $Mg^{2\oplus}$ peu agressifs, au contraire des ions $R^{\ominus}$ qui seraient obtenus par rupture de la liaison $R^{\delta\ominus}-Mg^{\delta\oplus}$.

l'organomagnésien et que la structure est tétraédrique autour de l'atome de magnésium (*doc*. 3).

On admet qu'en solution assez diluée, la structure déterminée à l'état solide prédomine ; cette structure est elle-même solvatée. En solution plus concentrée, une dimérisation est envisagée.

2.2.2. Interprétation de la structure

Le magnésium possède deux électrons de valence ; il peut mettre chacun de ces électrons en commun avec l'électron d'un autre atome pour établir deux liaisons de covalence. Le magnésium est alors divalent.

Dans la structure d'un organomagnésien, le magnésium est tétravalent et établit quatre liaisons covalentes polarisées (*doc*. 4), l'une avec l'atome de carbone du groupe carboné *R* (chaque atome apporte un électron), une autre avec l'atome d'halogène (chaque atome apporte un électron) et deux avec les atomes d'oxygène des molécules d'éther (les deux électrons de la liaison sont apportés par un doublet libre de l'atome d'oxygène).

L'adduit de Lewis formé entre le magnésium et le solvant stabilise l'organomagnésien et favorise sa formation. La formule simplifiée $R-Mg-X$, utilisée par la suite, rend compte des propriétés des solutions d'organomagnésien.

2.3 • Nomenclature

2.3.1. Organomagnésiens

■ Les organomagnésiens mixtes, $\boldsymbol{R-Mg-X}$, si *R* est un groupe alkyle, sont nommés **halogénures d'alkylmagnésium** ; le nom du groupe carboné remplace le préfixe « alkyl » dans le cas général.

Exemples :

- $H_3C-Mg-I$: iodure de méthylmagnésium ;
- $(CH_3)_2CH-MgCl$: chlorure de 1-méthyléthylmagnésium (ou chlorure d'isopropylmagnésium) ;
- $Ph-Mg-Br$: bromure de phénylmagnésium.

■ Les organomagnésiens symétriques, $\boldsymbol{R-Mg-R'}$, sont nommés **alkylalkyl'magnésium**.

Exemple : $CH_3-Mg-CH_2-CH_3$: éthylméthylmagnésium.

2.3.2. Alcoolates organomagnésiens

Les réactions des organomagnésiens font intervenir des dérivés de formule schématique $\boldsymbol{R-O-Mg-X}$, nommés **alcoolate d'halogénuremagnésium** (alcanolates si *R* est un groupe alkyle).

Exemple : $H_3C-CH_2-O-Mg-Br$: éthanolate de bromuremagnésium.

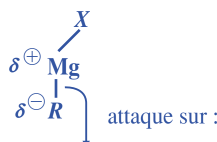
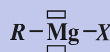
2.4 • Réactivité

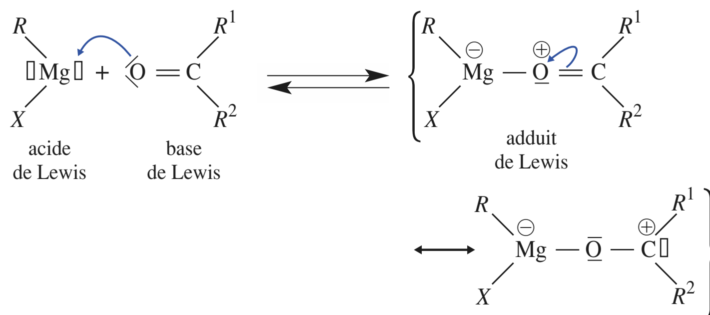
La réactivité des organomagnésiens est essentiellement due à la liaison polarisée $C^{\delta\ominus}-Mg^{\delta\oplus}$. Par rapport au dérivé halogéné $R^{\delta\oplus}-X^{\delta\ominus}$ à partir duquel l'organomagnésien est préparé, il y a inversion de polarité de l'atome de carbone qui passe de $C^{\delta\oplus}$ à $C^{\delta\ominus}$(*)(**). L'encadré ci-après résume la réactivité des organomagnésiens.

Rappel (*cf. chap.* 7, § 2.2.1.)

La **basicité de Lewis et la nucléophilie d'un réactif** sont des propriétés liées au **don d'un doublet électronique** à un réactif accepteur de ce doublet.
La qualité de **base de Lewis** tient au **caractère favorable (équilibre favorable) de la réaction.**
La qualité de **nucléophilie** tient à la **vitesse** à laquelle cette réaction se produit.

(*) La dissociation de l'organomagnésien $R-Mg-X$ en $R^{\ominus}+ {}^{\oplus}Mg-X$ fournirait la base de Brønsted très forte $R^{\ominus}$ conjuguée de l'acide très faible $R-H$ (par rapport à l'eau, $pK_A(R-H/R^{\ominus}) = 60$, pour un alcane $R-H$).
Cette rupture intervient dans la réaction d'un organomagnésien avec un acide accompagnée de la formation de $R-H$, mais la base $R^{\ominus}$ n'est pas obtenue libre.
On peut considérer que $R-Mg-X$ est une base de Brønsted potentielle très forte.

Propriété mise en jeu	Nature de la réaction
■ **Propriété basique(*) (de Lewis et de Brønsted) et nucléophile de RMgX.** 	Les attaques électrophiles et acides sur $C^{\delta\ominus}$ donnent des substitutions électrophiles sur le substrat RMgX.
• les acides de Brønsted : $H^{\delta\oplus}-Z^{\delta\ominus}$	• Substitution basique sur $H-Z$.
• les électrophiles à $C^{\delta\oplus}$: $R'^{\delta\oplus}-X'^{\delta\ominus}$	• Substitution nucléophile sur $R'-X'$.
(et acides de Lewis) : $R'R''C^{\delta\oplus}=O^{\delta\ominus}$; $R'-C^{\delta\oplus}\equiv N^{\delta\ominus}$; $O^{\delta\ominus}=C^{2\delta\oplus}=O^{\delta\ominus}$	• Additions nucléophiles sur les groupes $C^{\delta\oplus}=O^{\delta\ominus}$ et $C^{\delta\oplus}\equiv N^{\delta\ominus}$.
• les oxydants	
■ **Propriété acide du site $Mg^{\delta\oplus}$:** 	Possibilité de formation d'adduit de Lewis avec un donneur de doublet électronique, comme le site basique (de Lewis) d'un groupe carbonyle $C=O$.



Dans l'adduit de Lewis de l'organomagnésien avec un aldéhyde ou une cétone, la charge partielle $\delta\oplus$ sur l'atome de carbone du groupe carbonyle est plus forte que dans l'aldéhyde ou la cétone. La formation de cet adduit exalte la possibilité d'attaque nucléophile sur cet atome de carbone et a donc un effet de catalyse.

Un organomagnésien est une base forte et un nucléophile.

3 Réactions de substitution des organomagnésiens

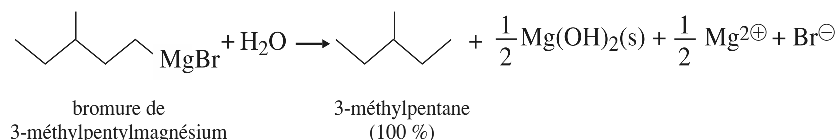
3.1 • Réactions avec les composés acides de Brønsted $H^{\delta\oplus}-Z^{\delta\ominus}$

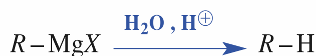
3.1.1. Réaction avec l'eau : hydrolyse d'un organomagnésien

Bilan et schéma réactionnel

L'eau détruit un organomagnésien ; la réaction peut être très vive.

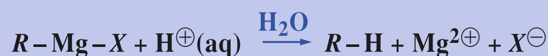
Exemple :





Le précipité d'hydroxyde de magnésium se forme également chaque fois qu'une synthèse magnésienne s'achève par une hydrolyse en milieu neutre. Pour permettre une séparation plus aisée des phases aqueuse et éthérée, l'hydrolyse est alors effectuée en milieu acide grâce à l'ajout d'une solution aqueuse d'un acide fort (HCl, H_2SO_4) ou simplement de chlorure d'ammonium (lorsqu'un alcool est préparé, pour que sa déshydratation soit évitée). En effet, en milieu assez acide, le précipité d'hydroxyde de magnésium n'existe plus, le magnésium se trouve sous forme d'ions $Mg^{2\oplus}$ dans la phase aqueuse.

L'équation de l'hydrolyse d'un organomagnésien en milieu acide s'écrit :

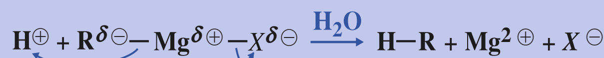


$$R-Mg-X + H^{\oplus}(aq) \xrightarrow{H_2O} R-H + Mg^{2\oplus} + X^{\ominus}$$

En pratique, cette réaction justifie les précautions à prendre lors de la synthèse, car des traces d'eau empêchent la formation de l'organomagnésien. Il apparaît des traînées blanches d'hydroxyde de magnésium sur les parois du ballon s'il entre des traces d'humidité par le réfrigérant.

Dans cette réaction, le groupe carboné, par l'intermédiaire de son atome de carbone $C^{\delta\ominus}$ et du doublet de liaison qui le lie à l'atome de métal, réagit en tant que base de Brønsted et capte un proton selon le schéma suivant(*) en milieu acide :

(*) **Il ne s'agit que d'un schéma réactionnel et non d'un mécanisme** (au sens rigoureux). Ce schéma montre les ions formés dans une hydrolyse en milieu acide.



$$H^{\oplus} + R^{\delta\ominus}-Mg^{\delta\oplus}-X^{\delta\ominus} \xrightarrow{H_2O} H-R + Mg^{2\oplus} + X^{\ominus}$$

Application

Cette réaction est en général une réaction parasite, sans utilité. Elle peut cependant constituer :

• *un moyen de réduire une liaison* C – *X en liaison* C – H ou en liaison C – D si l'hydrolyse de l'organomagnésien est faite par ajout d'eau deutérée (eau lourde) D_2O ;

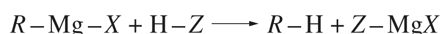
• *une méthode de dosage des organomagnésiens* : il suffit de faire réagir un volume V connu de solution magnésienne à doser sur un volume V' connu d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration connue, puis de doser l'acide en excès (*cf. exercice* 4).

3.1.2. Action des acides autres que l'eau

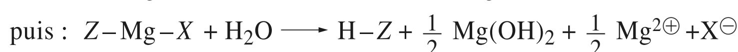
Bilan et schéma réactionnel

De très nombreux composés acides de Brønsted, classés comme indifférents dans l'eau, sont des acides plus forts qu'un hydrocarbure $R-H$ (*) ; un organomagnésien réagit avec ces acides en tant que base très forte pour leur arracher un proton (*doc.* 5). Cette réaction est une substitution sur l'organomagnésien (le groupe $-MgX$ est substitué par un atome H) et une substitution sur l'acide $H-Z$ (H est remplacé par le groupe $-OMgX$). L'hydrolyse ultérieure reforme l'acide $H-Z$:

(*) Ces réactions justifient l'emploi d'un solvant aprotique pour la synthèse d'un organomagnésien.



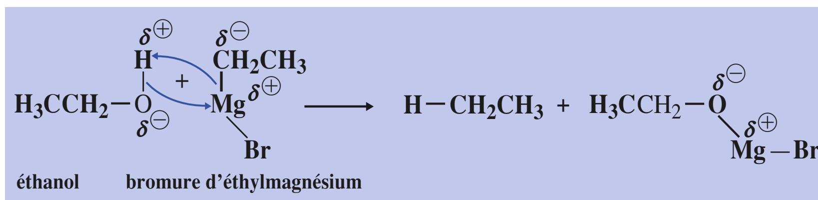
$$R-Mg-X + H-Z \longrightarrow R-H + Z-MgX$$



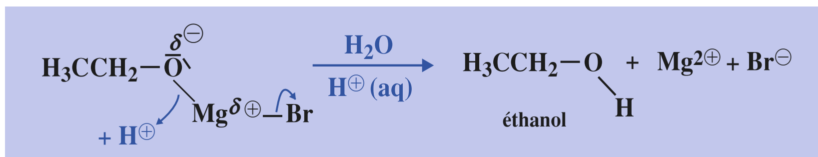
puis : $$Z-Mg-X + H_2O \longrightarrow H-Z + \frac{1}{2}\,Mg(OH)_2 + \frac{1}{2}\,Mg^{2\oplus} + X^{\ominus}$$

Le bilan de l'action sur un organomagnésien d'un acide de Brønsted suivie d'une hydrolyse est celui de l'hydrolyse de l'organomagnésien.

• Le schéma suivant explique la réaction avec un alcool :



puis hydrolyse en milieu acide :

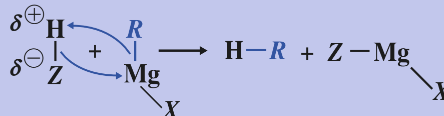


Doc. 5 Acidités approximatives par rapport à l'eau de quelques acides. Les acides de $pK_A > 14$ sont indifférents dans l'eau, leurs bases conjuguées sont fortes et réagissent totalement dans l'eau pour redonner l'acide. On admet que ces valeurs, en général estimées par des calculs, permettent de prévoir les réactions acide-base entre couples (en l'absence d'eau solvant, évidemment).

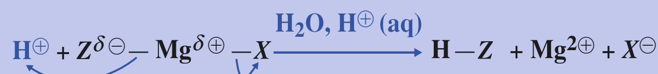
composé acide	formule	pK_A	formule de la base conjuguée
éthane	$H_3C-CH_2-\mathbf{H}$	60	$H_3C-\bar{C}H_2^{\ominus}$
éthène	$H_2C=CH-\mathbf{H}$	45	$H_2C=\bar{C}H^{\ominus}$
diéthylamine	$(H_3C-CH_2)_2N-\mathbf{H}$	36	$(H_3C-CH_2)_2\bar{N}|^{\ominus}$
ammoniac	$H_2N-\mathbf{H}$	33	$H_2\bar{N}|^{\ominus}$ ion amidure
acétylène	$H-C\equiv C-\mathbf{H}$	26	$H-C\equiv C|^{\ominus}$ ion acétylure
éthanol	$H_3C-CH_2-O-\mathbf{H}$	16	$H_3C-CH_2-\bar{\underline{O}}|^{\ominus}$ ion éthanolate
eau	$HO-\mathbf{H}$	14	$H\bar{\underline{O}}|^{\ominus}$

• Le schéma général est le suivant :

Réaction acide-base :



Hydrolyse en milieu acide :



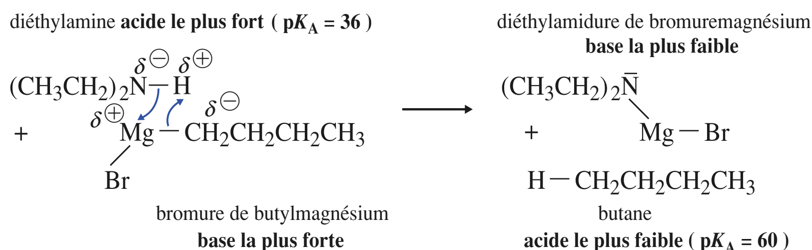
• Les principales réactions possibles sont rassemblées dans le *document* 6.

$Z–H$		$+ R–Mg–X \longrightarrow H–R$	$+ Z–MgX$	$\xrightarrow[-Mg^{2+},\ -X^{\ominus}]{H_2O\ ,\ H^+}$ $H–R$ +	$Z–H$
HO–H			$1/2\ Mg(OH)_2 + 1/2\ Mg^{2\oplus} + X^{\ominus}$		HO–H
R'O–H	alcool		R'O–MgX		R'O–H
R'–C(=O)–O–H	acide carboxylique		R'–C(=O)–O–MgX		R'–C(=O)–O–H
Ar–O–H	phénol	$+ R–Mg–X \longrightarrow H–R +$	Ar–O–MgX	$\xrightarrow[H^{\oplus}]{H_2O}$ $H–R$ +	Ar–O–H
H_2N–H	ammoniac		H_2N–MgX		H_2N–H
R'NH–H	amine		R'NH–MgX		R'NH–H
R'–C≡C–H	dérivé acétylénique		R'–C≡C–MgX acétylénique		R'–C≡C–H

Doc. 6 Principales réactions d'un organomagnésien avec des composés acides.

Le sens favorable de ces réactions rapides est déterminé par la force des acides et des bases des couples qui interviennent ; c'est donc la qualité d'acide et de base des réactifs qui est prise en considération. En ce qui concerne l'organomagnésien, c'est le carbanion virtuel $R^{\ominus}$ qui est considéré, bien que, dans les solvants utilisés, la liaison C–Mg soit covalente et polarisée.

Exemple :



Pour s'entraîner : **ex. 1, 2 et 4**

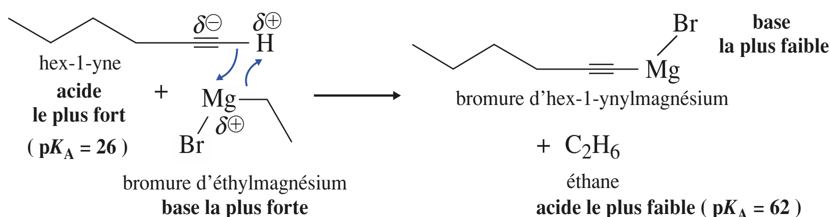
■ **Applications**

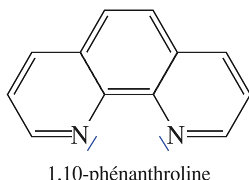
Le bilan global des réactions étant l'hydrolyse de l'organomagnésien, ces réactions ne présentent pas d'intérêt, sauf dans quelques cas :

• *Préparation d'un organomagnésien acétylénique*

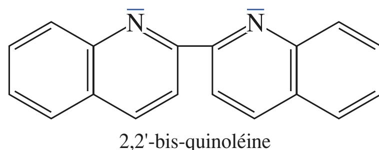
Un alc-1-yne, ou alcyne « vrai », est un composé de formule générale $R-C\equiv C-H$. C'est un acide indifférent dans l'eau dont la base conjuguée est l'ion alcynure $R-C\equiv \overline{C}^{\ominus}$. Cet acide est nettement plus fort qu'un alcane et sa réaction sur un organomagnésien permet la préparation d'un organomagnésien acétylénique (comportant une triple liaison $C\equiv C$), dérivé qui ne peut être préparé par la voie directe.

Exemple :





1,10-phénanthroline

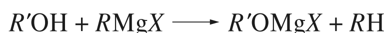


2,2'-bis-quinoléine

Doc. 7 Exemples d'indicateurs colorés utilisés pour le dosage d'un organomagnésien.
C'est grâce aux doublets libres sur les atomes d'azote que ces indicateurs peuvent se fixer sur l'atome de magnésium de l'organomagnésien en peuplant ses lacunes en remplacement des molécules du solvant éther-oxyde moins basique.

• *Dosage d'un organomagnésien*

À un échantillon de volume connu d'une solution éthérée d'un organomagnésien RMgX sont ajoutées quelques gouttes d'un indicateur coloré noté *Ind* (*doc.* 7). Celui-ci forme avec l'organomagnésien un complexe RMgX*Ind* de couleur différente de celle de l'indicateur libre *Ind*. La solution est dosée par addition d'un alcool R'OH. L'alcool réagit d'abord sur l'organomagnésien libre (non complexé) en excès :



$$R'\text{OH} + R\text{Mg}X \longrightarrow R'\text{OMg}X + R\text{H}$$

puis sur la faible quantité d'organomagnésien complexé. Le changement de couleur de l'indicateur coloré indique l'équivalence du dosage :



$$R'\text{OH} + R\text{Mg}X Ind \longrightarrow R'\text{OMg}X + R\text{H} + Ind$$

• La réaction d'un composé possédant des atomes d'hydrogène acides avec l'iodure de méthylmagnésium permet de déterminer le nombre d'atomes d'hydrogène acides par molécule du composé à partir du volume de méthane formé.

***Pour s'entraîner :* ex. 3**

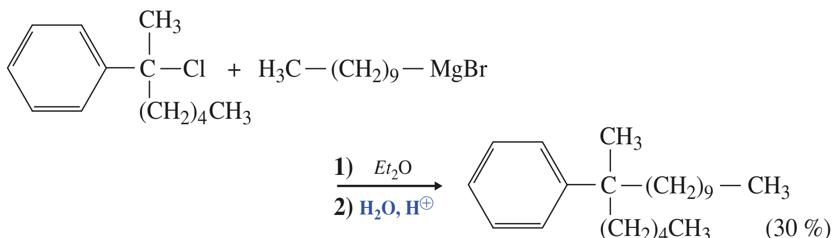
3.2 • Réaction avec les dérivés halogénés $R-X$; alkylation d'un organomagnésien

3.2.1. Bilan et schéma réactionnel

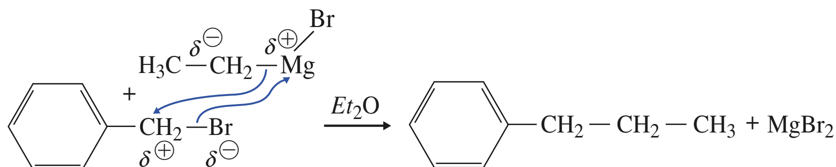
Un organomagnésien RMgX peut réagir sur un dérivé halogéné $R'X$ pour donner un produit $R-R'$.

Exemple(*) :

(*) Les indications reportées autour de la flèche de réaction signifient **deux étapes séparées** : la première se passe en milieu éther (anhydre), la seconde consiste en l'hydrolyse finale.



Ce type de réaction est interprété par le **schéma réactionnel** suivant :



La *fixation du groupe alkyle R'* d'un dérivé halogéné sur le groupe *R* d'un organomagnésien est appelé *alkylation* de l'organomagnésien. Dans cette réaction, il y a *création d'une liaison carbone-carbone* :



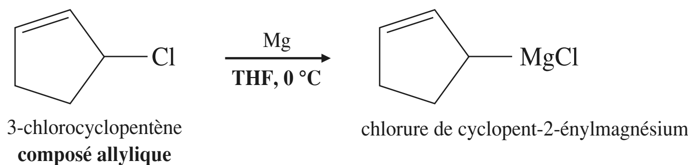
3.2.2. Conditions pour que la réaction soit favorable

■ Cette réaction ne se produit de façon importante que si l'atome d'halogène de $R-X$ est mobile (si la liaison $C-X$ peut être rompue « facilement »), en particulier pour les halogénures de méthyle H_3C-X (iodure de méthyle ICH_3 en particulier), d'allyle $R-CH=CH-CH_2-X$ (le groupe allyle est le groupe $H_2C=CH-CH_2-$) et benzyliques $Ph-CH_2-X$.

Cette réaction empêche la formation, avec un bon rendement, d'un organomagnésien allylique ou benzylique dans l'éthoxyéthane comme solvant. Par exemple, le bromure de benzyle $Ph-CH_2-Br$ donne, dans un premier temps avec le magnésium, le bromure de phénylmagnésium $Ph-CH_2-Mg-Br$. Celui-ci réagit dans un deuxième temps sur le bromure de benzyle qui n'a pas encore réagi et forme du dibenzyle $Ph-CH_2-CH_2-Ph$. Cette réaction est appelée une *réaction de duplication* (ou de *couplage*), car elle relie deux groupes carbonés R du dérivé halogéné $R-X$.

L'utilisation du tétrahydrofurane (THF) (ou oxacyclopentane) réduit cette réaction de duplication, la solvatation et la stabilisation de l'organomagnésien étant plus fortes avec le THF qu'avec l'éthoxyéthane (le THF est une base de Lewis plus forte que l'éthoxyéthane). Le rendement est amélioré par une forte dilution et par un excès de magnésium.

Exemple :

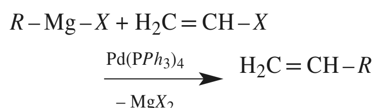


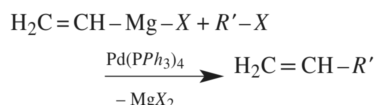
■ Dans le cas où l'atome d'halogène n'est pas très mobile, cette réaction donne un produit parasite en faible proportion lors de la synthèse d'un organomagnésien. Dans le but de réduire l'importance de cette réaction parasite, la majeure partie du dérivé halogéné est ajoutée goutte à goutte dans le ballon de telle sorte qu'il réagisse plus vite sur le magnésium que sur l'organomagnésien déjà formé.

3.2.3. Application synthétique

Cette réaction d'alkylation d'un organomagnésien avec création de liaison $C-C$ peut être intéressante si elle est voulue. Elle peut être favorisée par catalyse. Des exemples sont donnés au *document* 8.

Pour s'entraîner : ex. 5





Doc. 8 Alkylation catalytique d'organomagnésiens en présence de complexes du palladium au degré d'oxydation 0, comme $Pd(PPh_3)_4$, tétrakis (triphénylphosphine)palladium.

4 Réactions d'addition d'un organomagnésien sur le groupe carbonyle C=O

Un organomagnésien donne une réaction d'addition sur les liaisons multiples non symétriques, telles que la liaison C = O , la liaison C ≡ N, mais ne s'additionne pas aux liaisons symétriques comme une liaison C = C ou une liaison C ≡ C isolée.

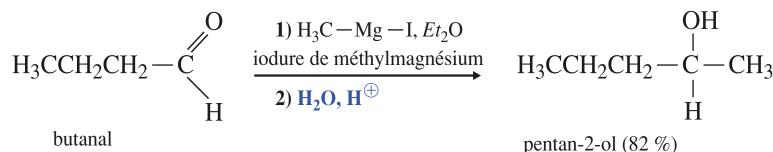
4.1 • Addition sur le groupe carbonyle d'un aldéhyde ou d'une cétone ; formation d'alcool

4.1.1. Bilan et conditions

Un organomagnésien réagit *sur un aldéhyde ou une cétone* pour donner, après hydrolyse, un *alcool*.

L'hydrolyse est pratiquée, en général, en présence d'acide (*cf.* § 3.1.1.). Lorsque l'alcool formé risque de se déshydrater, un acide dilué ou un acide faible tel que le chlorure d'ammonium est utilisé.

Exemple :

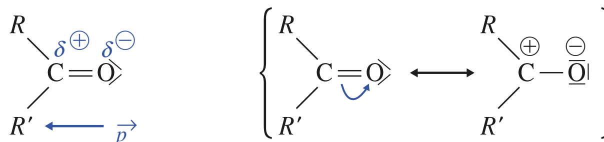


4.1.2. Schéma réactionnel

■ **Structure du groupe carbonyle**

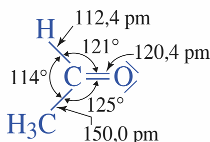
• Le schéma de Lewis du groupe carbonyle montre une double liaison C = O et deux doublets libres sur l'atome d'oxygène. Cette liaison C = O est plus courte et globalement plus forte que la liaison simple C – O des alcools et éthers-oxydes (*doc.* 9).
La répulsion maximale des deux doublets des liaisons C – C ou C – H et du doublet σ de la liaison C = O permet de retrouver (par la méthode V.S.E.P.R.) trois liaisons à 120 ° dans un plan autour de l'atome de carbone du groupe carbonyle. Cet atome est trigonal.

• La liaison carbonyle C = O est polaire et explique le moment dipolaire des aldéhydes et des cétones (*doc.* 9). Cette polarité est attribuée à la différence d'électronégativité entre l'atome de carbone et celui d'oxygène. L'écriture de deux formules mésomères pour le groupe carbonyle montre aussi le caractère polaire de la liaison.



liaison carbone-oxygène	longueur moyenne d(pm)	énergie moyenne de dissociation de liaison (kJ . mol^{-1})
alcools, éthers-oxydes	143	360
aldéhydes, cétones	123	740

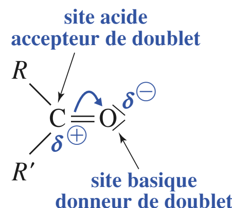
Géométrie de la molécule d'éthanal :



composé		moment dipolaire p(D)
méthanal	$H_2C=O$	2,27
éthanal	$H(H_3C)C=O$	2,73
propanone	$(H_3C)_2C=O$	2,84

Doc. 9 Quelques données sur la liaison carbonyle.

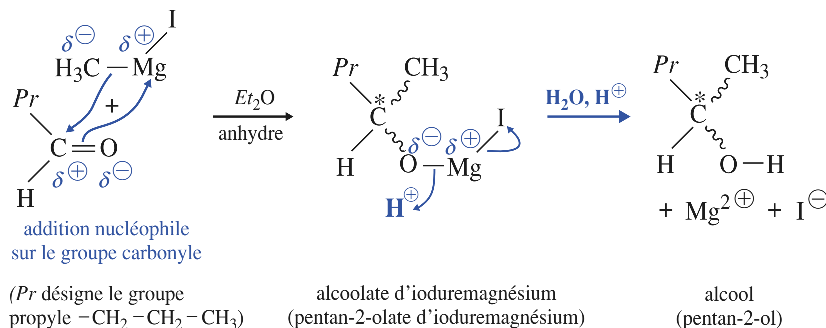
• L'atome de carbone $\delta\oplus$ du groupe carbonyle est un site acide de Lewis et un site électrophile, susceptible d'être attaqué par un réactif base de Lewis et nucléophile tel qu'un organomagnésien.



■ **Schéma réactionnel**

Le mécanisme de cette réaction n'est pas totalement élucidé. Le schéma réactionnel suivant explique la formation de l'alcool.

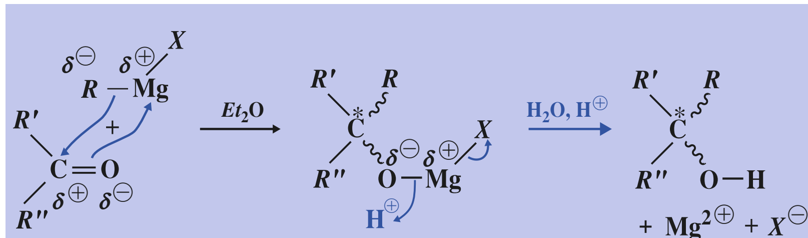
Dans l'éther, il y a formation d'un alcoolate organomagnésien. L'hydrolyse de



l'alcoolate organomagnésien conduit à l'alcool.

Le trait ondulé 〰 indique que la liaison est soit vers l'avant du plan de représentation, soit vers l'arrière. Il y a création d'un atome de carbone asymétrique et obtention équiprobable des deux configurations en mélange racémique.

Schéma général :



Par action d'un organomagnésien et après hydrolyse, un aldéhyde et une cétone sont réduits en alcool.

De plus, il y a *fixation d'un groupe carboné* sur l'atome de carbone du groupe carbonyle et, donc, *création de liaison* C – C.

L'addition d'un halogénure d'alkylmagnésium sur un aldéhyde ou une cétone est donc une *réduction alkylante*.

4.1.3. Différents cas particuliers

La classe de l'alcool obtenu dépend de la nature du dérivé carbonylé. Les différents cas sont résumés dans le *document* 10.

composé carbonylé		alcool formé	classe	exemple : 1) Et_2O → 2) H_2O, $H^{\oplus}$
méthanal H(H)C=O	1) $R-Mg-X$, Et_2O → 2) H_2O, $H^{\oplus}$	$R-CH_2-OH$	primaire I	$H_2C=O$ + butyl–Mg–Br → 1) 2) → pentan-1-ol (OH) ; méthanal, bromure de butylmagnésium, pentan-1-ol (93 %)
autres aldéhydes R′(H)C=O		R′R C(H)(OH)	secondaire II	butanal (H)C=O + $H_3C-Mg-I$ → 1) 2) → pentan-2-ol (OH) ; butanal, iodure de méthylmagnésium, pentan-2-ol (82 %)
cétones R′(R″)C=O		R′R C(R″)(OH)	tertiaire III	cyclohexanone =O + $H_3CCH_2-Mg-Br$ → 1) 2) → CH_2CH_3, OH ; cyclohexanone, bromure d'éthylmagnésium, 1-éthylcyclohexanol (74 %)

Doc. 10 Classe de l'alcool obtenu suivant le dérivé carbonylé.

Pour s'entraîner : **ex. 6, 7 et 8**

4.1.4. Stéréochimie

Avec une cétone ou un aldéhyde autre que le méthanal, l'**atome de carbone porteur du groupe hydroxyle – OH** peut être **asymétrique**, mais les deux configurations ont, en général, la même probabilité d'être obtenues. Si c'est la seule cause d'asymétrie, les deux énantiomères sont obtenus en mélange racémique, optiquement inactif.

Pour s'entraîner : **ex. 8**

4.1.5. Stratégie de synthèse ; notion d'analyse rétrosynthétique

4.1.5.1. Principe et conventions

■ **Rétrosynthèse**

La molécule à synthétiser, ou *molécule cible*, est formellement découpée en fragments plus simples, les **synthons**, dont l'assemblage doit permettre de reconstruire la molécule cible. Les synthons, dont les charges ⊕ et ⊖ sont précisées dans le cas de réactions hétérolytiques, sont en général des entités hypothétiques et tout « l'art du chimiste » consiste à trouver des réactifs ou équivalents synthétiques correspondants. Une séquence ne peut faire intervenir qu'une interconversion du groupe fonctionnel. La rétrosynthèse est donc un processus fictif de coupure de la molécule cible.

■ **Synthèse**

Cette analyse conduit en général à des possibilités multiples et il convient de définir la meilleure synthèse avec un choix approprié des réactifs (au moindre coût et avec le moins de sous-produits possible) et des conditions opératoires.

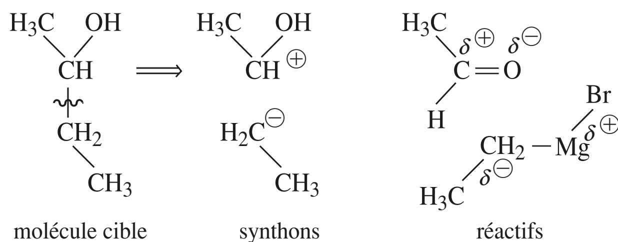
Conventions d'écriture généralement adoptées en rétrosynthèse

- ⌇ symbole de la coupure de la liaison.
- ⟹ analyse rétrosynthétique (fictive).
- ⟶ traduit toujours la synthèse chimique (réelle) associée en sens inverse de l'analyse rétrosynthétique.

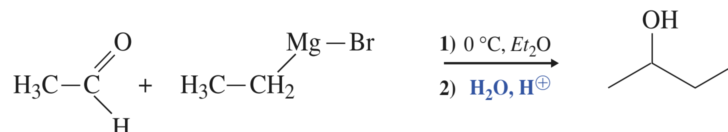
4.1.5.2. Exemple

Soit, à synthétiser, le butan-2-ol.

■ **Analyse rétrosynthétique**



■ **Synthèse**



Pour s'entraîner : ex. 19

4.2 • Addition d'un organomagnésien sur le groupe carbonyle d'un ester, d'un chlorure d'acyle ou d'un anhydride d'acide

Le tableau du *document* 11 présente les dérivés d'acides carboxyliques. Les anhydrides d'acide et les esters ont été vus dans le secondaire. La nomenclature est présentée dans l'*annexe* 6 et appliquée ci-dessous. La réaction sur un nitrile est étudiée au *paragraphe* 6.

Doc. 12 Présentation des dérivés d'acides carboxyliques. ▶

classe fonctionnelle	formule générale	exemple	nom
chlorure d'acyle ($R-C(=O)-$ est le groupe acyle)	$R-C(=O)-Cl$	$H_3C-CH_2-C(=O)-Cl$	chlorure de propanoyle
anhydride d'acide	$R-C(=O)-O-C(=O)-R$	$H_3C-C(=O)-O-C(=O)-CH_3$	anhydride éthanoïque
ester	$R-C(=O)-O-R'$	$H_3C-CH_2-CH_2-C(=O)-O-CH_3$	butanoate de méthyle
nitrile	$R-C\equiv N$	$H_3C-C\equiv N$	éthanenitrile

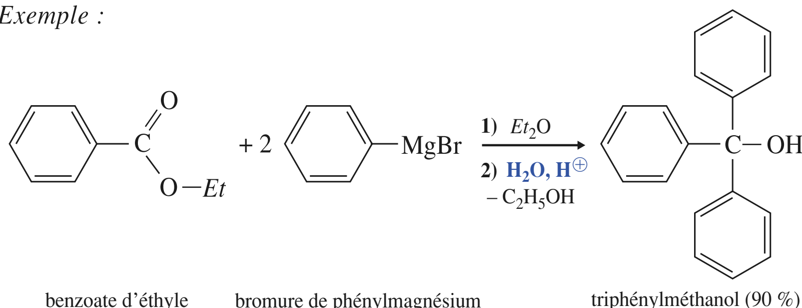
4.2.1. Bilan et conditions

L'action d'un organomagnésien $R-Mg-X$ sur un chlorure d'acyle $R'-COCl$, un anhydride d'acide $(R'CO)_2O$ ou un ester $R'-COOR''$ donne, après hydrolyse, un alcool tertiaire $R'R_2C-OH$(*).

(*) Le chlorure de méthanoyle H–COCl est trop instable pour être utilisé. En revanche, les esters de l'acide méthanoïque H–COOR'' sont stables et donnent, par réaction avec un organomagnésien R–Mg–X, puis hydrolyse, un alcool secondaire R_2CHOH. La réaction est peu pratiquée dans ce cas avec un chlorure d'acyle et quasiment pas avec un anhydride d'acide.

La stœchiométrie de la réaction met en jeu deux molécules (deux équivalents) d'organomagnésien par molécule d'ester, d'anhydride acide ou de chlorure d'acyle. Deux groupes *R* issus de l'organomagnésien se fixent sur l'atome de carbone du groupe carbonyle du dérivé de l'acide carboxylique.

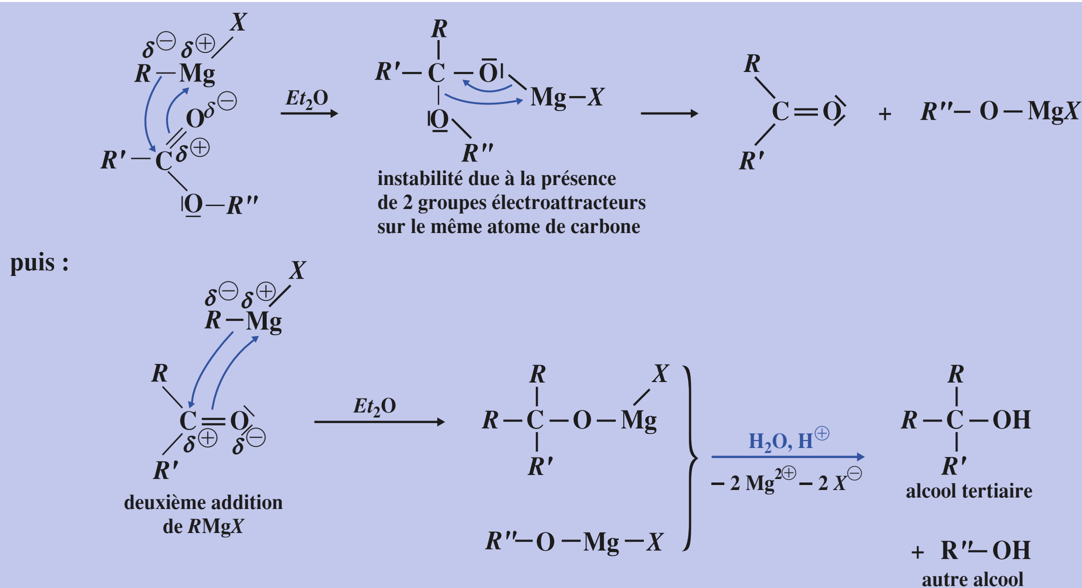
Exemple :



4.2.2. Schéma réactionnel

Le schéma réactionnel suivant explique la formation de l'alcool tertiaire à partir d'un ester. Dans un ester, dans un anhydride d'acide ou dans un chlorure d'acyle, l'atome de carbone du groupe carbonyle est lié également à un groupe nucléofuge (–OR'', Cl ou R'–CO–O partant sous forme ⊖OR'', Cl⊖ ou R'–CO–O⊖). Le produit intermédiaire, formé dans la première étape, comporte deux groupes électroattracteurs (deux groupes –OR'' et –OMgX à partir d'un ester, –Cl et –OMgX à partir d'un chlorure d'acyle, –O–CO–R' et –OMgX à partir d'un anhydride d'acide) sur le même atome de carbone : il n'est pas stable et évolue, avant l'hydrolyse, en donnant une cétone. Dès que cette cétone est formée, elle réagit avec une seconde molécule d'organomagnésien. L'hydrolyse finale donne l'alcool tertiaire.

Le même schéma s'applique aussi à un chlorure d'acyle et à un anhydride d'acide.

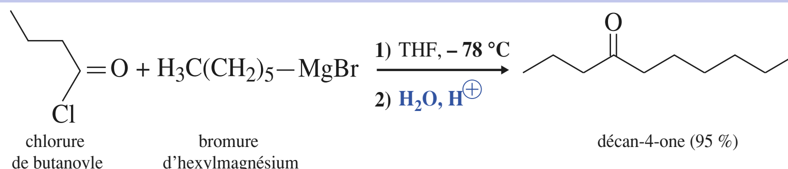


4.2.3. Chimiosélectivité

• La réaction d'un organomagnésien avec un ester ne peut pas, en général, être arrêtée à la cétone intermédiaire, car l'organomagnésien réagit plus vite avec la cétone qu'avec l'ester. Avec un composé possédant une fonction ester et une fonction cétone, un organomagnésien ne peut pas réagir sur la fonction ester sans réagir aussi sur la fonction cétone.

• En revanche, un organomagnésien réagit nettement plus vite sur un chlorure d'acyle ou un ahydride d'acide que sur une cétone, de telle sorte qu'il est possible, **en opérant à basse température**, de s'arrêter à la cétone et donc de préparer une cétone (*doc.* 12).

Doc. 12 Arrêt à la cétone dans la réaction d'un organomagnésien sur un chlorure d'acyle.



• Lorsque le réactif (ici l'organomagnésien) réagit différemment sur le groupe carbonyle selon qu'il appartient à une cétone ou à un chlorure d'acyle, on dit qu'il y a alors **chimiosélectivité**.

• D'autres organométalliques, comme ceux du cuivre (organocuprate) ou du cadmium (organocadmiens), assurent cette chimiosélectivité entre une cétone et un chlorure d'acyle à température ambiante, avec arrêt à la cétone.

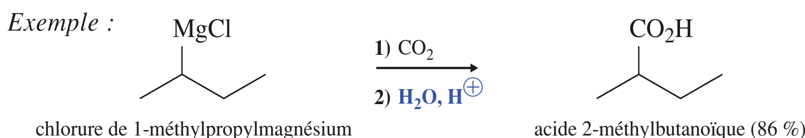
Pour s'entraîner : **ex. 21**

4.3 • Réaction d'un organomagnésien avec le dioxyde de carbone ; formation d'un acide carboxylique

4.3.1. Bilan et conditions

À basse température ($\theta \approx -40$ °C), en présence de dioxyde de carbone solide en excès, un organomagnésien $R-Mg-X$ conduit, après hydrolyse, à un acide carboxylique $R-CO_2H$. Il y a *carboxylation* (fixation d'un groupe carboxyle –COOH) de l'organomagnésien.

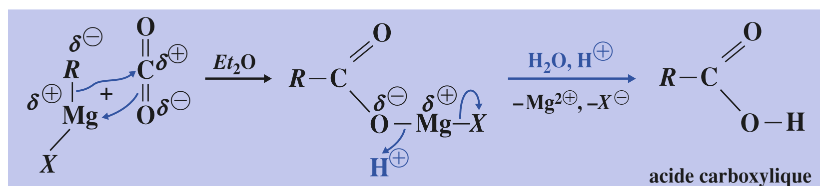
Exemple :



En pratique, l'organomagnésien en solution dans l'éthoxyéthane est versé sur des morceaux de carboglace (nom courant du dioxyde de carbone solide).

4.3.2. Schéma réactionnel

La formation d'acide carboxylique est expliquée par le schéma suivant :



L'acide carboxylique, non ionisé en milieu assez acide, se retrouve souvent majoritairement dans la phase éthérée.

Obtention concurrente d'un alcool à trois groupes *R* identiques

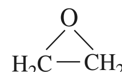
À température ordinaire ou un peu plus élevée et en présence de dioxyde de carbone en défaut (du dioxyde de carbone gazeux est envoyé barboter dans la solution magnésienne), l'organomagnésien $R-Mg-X$ peut donner, après hydrolyse, un alcool tertiaire R_3C-OH.

5 Réactions d'un organomagnésien sur un époxyde;formation d'alcool

5.1 • Bilan et conditions

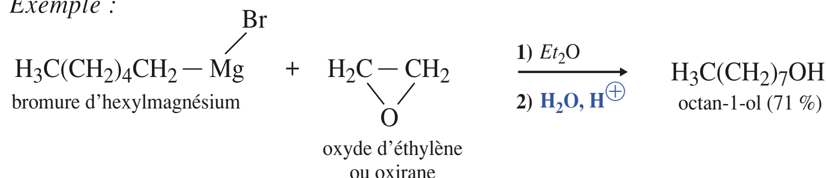
(*) Les époxydes peuvent être nommés de plusieurs façons. La plus simple consiste à placer le préfixe *oxa* devant le nom du cycle carboné, indiquant ainsi qu'un atome de carbone de ce cycle est remplacé par un atome d'oxygène. L'*oxirane* est ainsi appelé *oxacyclopropane*. Il est aussi nommé *époxyéthane* ou oxyde d'éthylène.

Un époxyde comporte dans sa structure un cycle comprenant deux atomes de carbone et un atome d'oxygène. Le plus simple est l'oxirane(*) :



Un époxyde réagit sur un organomagnésien pour former un alcoolate organomagnésien, puis après hydrolyse, un alcool. L'oxyde d'éthylène conduit à un alcool primaire avec ajout de deux atomes de carbone à la chaîne carbonée de l'organomagnésien.

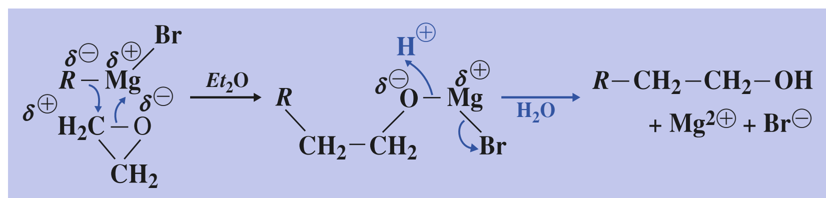
Exemple :



5.2 • Schéma réactionnel

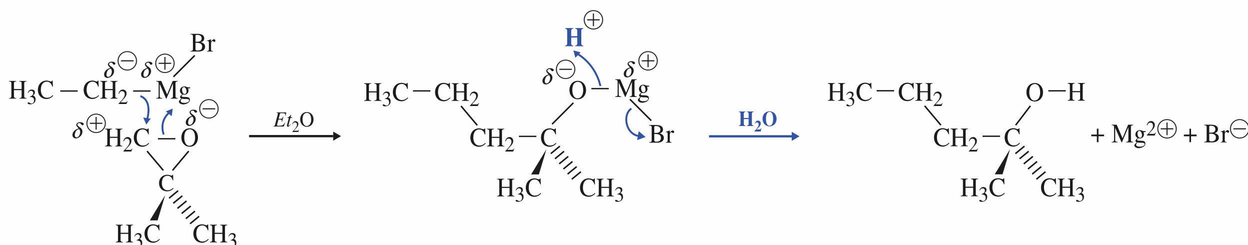
■ Dans l'époxyde, les liaisons C–O sont polarisées $C^{\delta\oplus}-O^{\delta\ominus}$. Le cycle à trois atomes est très tendu (liaisons à 60° au lieu de 109°) et peut s'ouvrir par rupture de liaison C–O.

■ La formation d'alcool primaire à partir d'oxyde d'éthylène s'explique par un schéma similaire à celui concernant les aldéhydes et les cétones :



La réaction peut être considérée globalement comme une addition sur l'époxyde ou comme une réaction de substitution de la liaison C–O de l'oxyde d'éthylène par la liaison C–*R* avec le groupe *R* de l'organomagnésien.

■ L'action du bromure d'éthylmagnésium sur le 2,2-diméthyloxirane, donne, après hydrolyse, le 2-méthylpentan-2-ol. La régiosélectivité de cette réaction s'explique par l'attaque nucléophile de l'atome de carbone $\delta\ominus$ de l'organomagnésien sur l'atome de carbone $\delta\oplus$ le moins encombré de l'époxyde :

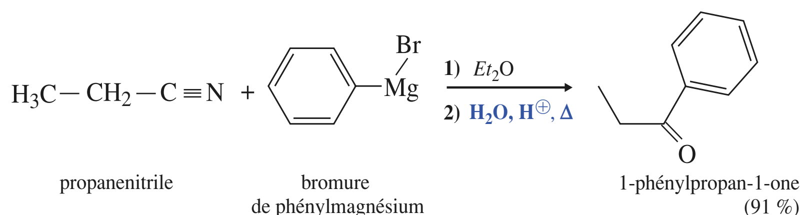


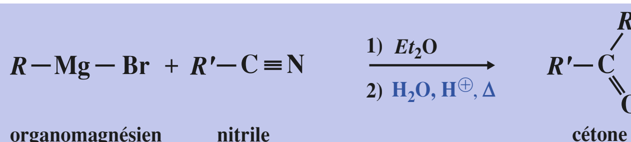
6 Réactions d'un organomagnésien sur un nitrile ; formation de cétone

6.1 • Bilan et conditions

Un organomagnésien $R-Mg-X$ réagit sur un nitrile $R'-C\equiv N$ pour donner, après hydrolyse et, souvent, un léger chauffage, **une cétone** $R-CO-R'$.

Exemple :





6.2 • Schéma réactionnel

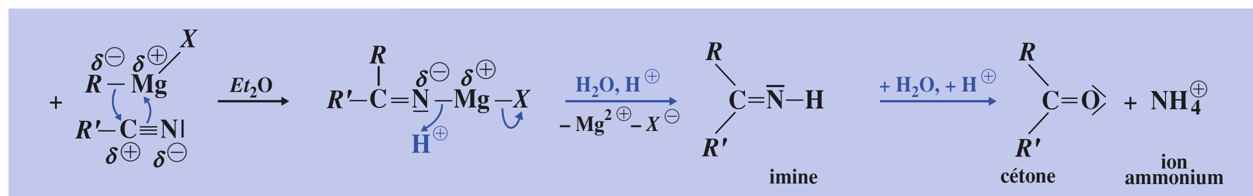
■ Un nitrile comporte une triple liaison $C\equiv N$. Le schéma de Lewis du propanenitrile, donné ci-dessus, est en accord avec la tétravalence de l'atome de carbone. L'atome d'azote porte un doublet libre.
La liaison est polarisée $C^{\delta\oplus}\equiv \bar{N}^{\delta\ominus}$, conformément à la différence d'électronégativité entre l'atome de carbone et l'atome d'azote, et aux formules mésomères suivantes :



Comme pour le groupe carbonyle, l'atome de carbone du groupe nitrile est un site acide de Lewis et un site électrophile, susceptible d'être attaqué par un réactif base de Lewis et nucléophile tel qu'un organomagnésien.

■ Le nitrile subit l'attaque nucléophile de l'organomagnésien et donne un complexe iminomagnésien dont l'hydrolyse conduit à une imine. Cette imine est, à son tour, hydrolysée en cétone.

Le schéma suivant interprète la formation de l'imine :

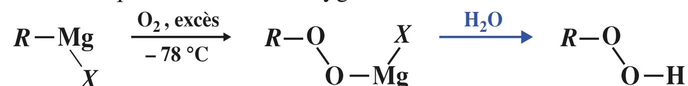


Pour s'entraîner : **ex. 9, 10, 11 et 18**

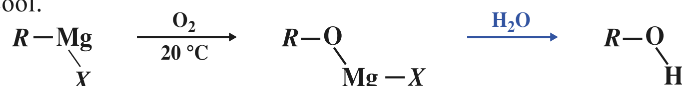
7 Réaction d'un organomagnésien avec le dioxygène (*)

(*) Cette réaction n'est pas explicitement au programme, mais peut constituer une réaction secondaire lors de la préparation d'un organomagnésien.

■ À basse température et en présence de dioxygène en excès, un organomagnésien donne, après hydrolyse, un hydroperoxyde d'alkyle $R-O-O-H$, comportant une liaison simple $O-O$ caractéristique des composés peroxo. Il en est ainsi lorsque l'organomagnésien est versé progressivement dans une solution dans laquelle bulle du dioxygène.



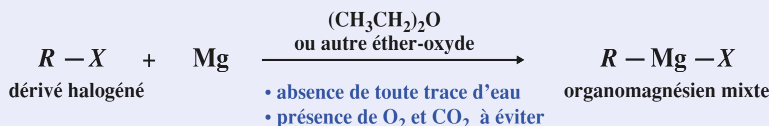
■ À température ambiante et en présence d'organomagnésien en excès, le dioxygène donne un alcoolate d'halogénuremagnésium dont l'hydrolyse conduit à un alcool.



Ces réactions n'ont pas d'intérêt synthétique. Elles soulignent qu'il faut éviter la présence de dioxygène lors d'une synthèse magnésienne.

CQRF

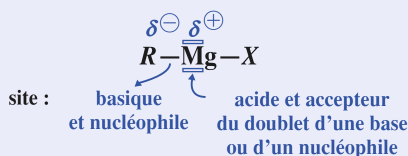
Préparation



(Le mode opératoire et le schéma du montage doivent être connus cf. page 236.)

Le solvant doit être aprotique et doit être une base de Lexis.

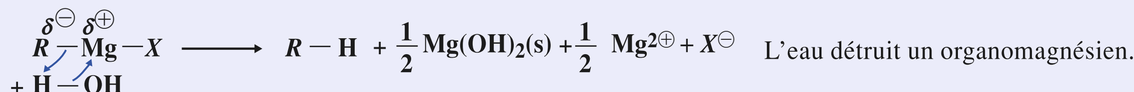
Réactivité



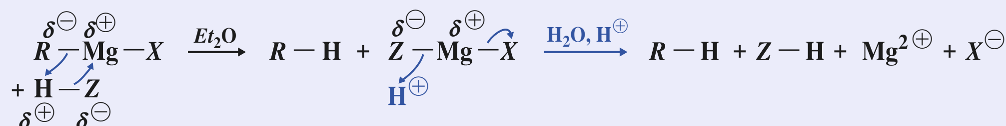
Les attaques électrophiles et acides sur $C^{\delta\ominus}$ donnent des substitutions électrophiles sur le substrat RMgX.

Réactions de substitution sur un réactif

- ***Acide de Brønsted*** $H^{\delta\oplus}-Z^{\delta\ominus}$: $\overset{\delta\oplus}{H}-\overset{\delta\ominus}{OH}$, $H^{\oplus}$, $R-\overset{\delta\ominus}{C}\equiv\overset{\delta\oplus}{C}-H$, …

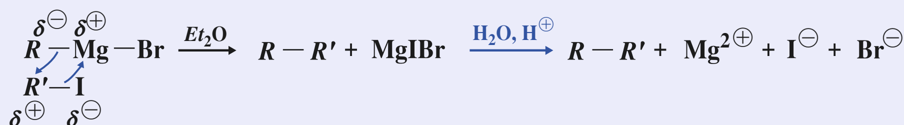


L'eau détruit un organomagnésien.



Intérêt : • Formation d'un organomagnésien acétylénique ;
• Dosage d'un organomagnésien : – par un alcool en présence d'indicateur coloré ;
– par un excès d'acide inorganique.

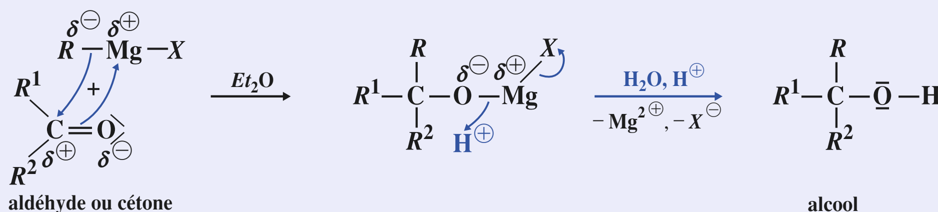
- ***Dérivé halogéné***



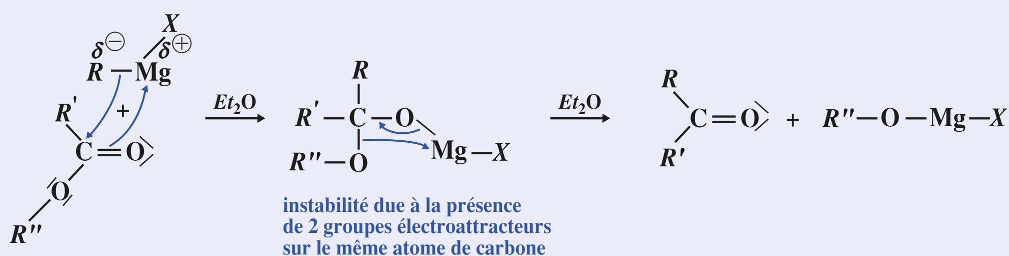
Réaction parasite lors de la préparation de l'organomagnésien ; réaction d'autant plus importante que l'ion halogénure du dérivé halogéné est plus nucléofuge (plus « mobile »).

Addition nucléophile sur les groupes C=O , C∫N et les époxydes

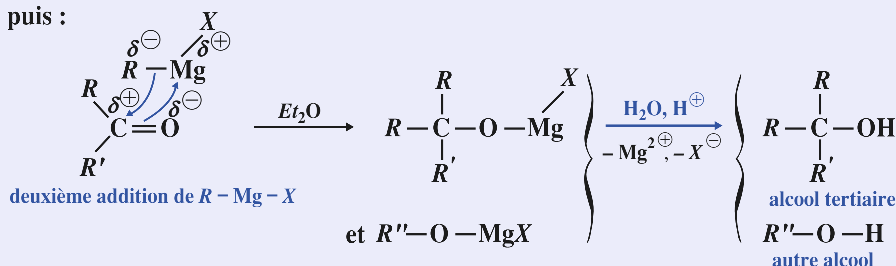
- ***Aldéhyde ou cétone***



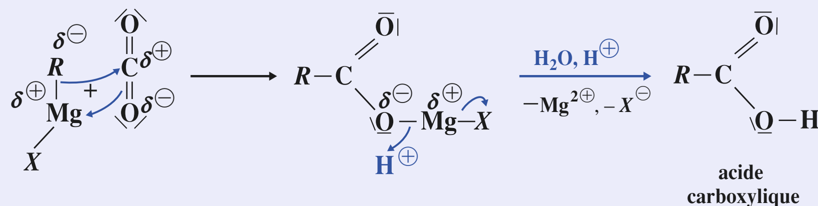
- ***Ester, chlorure d'acyle, anhydride d'acide***



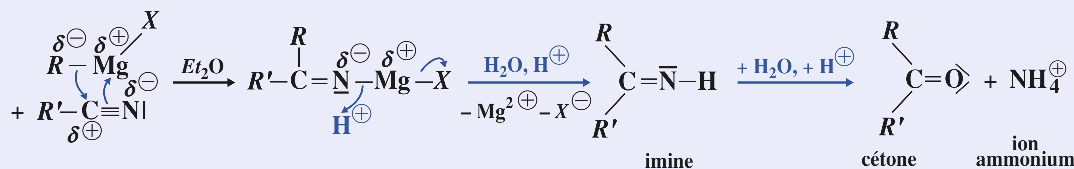
puis :



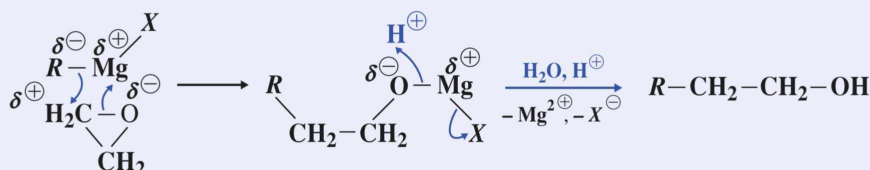
- ***Dioxyde de carbone***



- ***Nitrile***



- ***Époxyde***



L'attaque d'un époxyde non symétrique par un organomagnésien se fait majoritairement sur l'atome de carbone le moins encombré.

Applications directes du cours

1 Hydrolyse d'un organomagnésien

1 • Donner l'équation et le schéma réactionnel de l'hydrolyse du bromure de propylmagnésium en milieu neutre.

2 • Donner l'équation de l'hydrolyse du bromure de propylmagnésium par une solution de chlorure d'hydrogène.

2 Réaction d'un organomagnésien avec un acide de Brønsted

Compléter les schémas de réaction et donner le schéma réactionnel. Justifier la possibilité de réaction compte tenu des valeurs de pK_A (*doc.* 5). Une hydrolyse finale en milieu acide est réalisée.

a. Éthanol + bromure de propylmagnésium ⟶ …

b. *N*-méthylpropanamine + bromure de propylmagnésium ⟶ …

c. Propyne + bromure de propylmagnésium ⟶ …

d. Acide éthanoïque + bromure de propylmagnésium ⟶ …

3 Dosage d'un organomagnésien Méthode de Zérévitinov

La réaction de 15,6 g d'iodométhane avec un excès de magnésium donne un volume de 200 cm^3 d'une solution éthérée limpide. Un prélèvement de 2,00 cm^3 de cette solution est mis à réagir avec de l'eau en présence d'acide. À 25 °C, sous pression de 1,00 bar, un volume de 22 cm^3 de gaz est recueilli.

1 • Quel est le produit ***A*** de la réaction de l'iodométhane sur le magnésium ? Interpréter sa formation par une équation de réaction.

2 • Quel est le gaz recueilli ? Interpréter sa formation par un schéma réactionnel.

3 • Calculer la quantité de produit ***A*** obtenu et le rendement de sa formation. Quelle hypothèse a dû être faite pour obtenir ces valeurs ?

4 Dosage acido-basique d'un organomagnésien

La synthèse du bromure d'éthylmagnésium est réalisée en faisant réagir 21,8 g de bromoéthane avec un excès de magnésium. Un volume de 180 cm^3 de solution éthérée limpide *S* est obtenu. Un prélèvement de 5,00 cm^3 de cette solution est introduit avec précaution dans 10,0 cm^3 de solution aqueuse de chlorure d'hydrogène à 1,00 $mol \cdot L^{-1}$. Le volume de solution 1,00 $mol \cdot L^{-1}$ d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence pour doser le mélange est $V_e = 4{,}6\ cm^3$.

1 • Déterminer la concentration du bromure d'éthylmagnésium dans la solution *S*.

2 • En déduire le rendement de la synthèse.

5 Alkylation d'un organomagnésien

Dans des conditions où toute réaction avec la vapeur d'eau, le dioxygène et le dioxyde de carbone est évitée, quel produit parasite peut se former lors de la synthèse :

1 • du bromure de phénylmagnésium ?

2 • du bromure de benzylmagnésium ?
Dans quel cas ce produit parasite sera-t-il en plus grande proportion ?

Réaction d'un organomagnésien avec un aldéhyde ou une cétone (ex. 6 à 8)

6 Déterminer, en expliquant la démarche par un schéma réactionnel, la structure du produit de la réaction du bromure de propylmagnésium sur chacun des composés suivants. Dans chaque cas, une hydrolyse en milieu acide constitue la dernière étape :

a. méthanal ;

b. benzaldéhyde *Ph*–CHO ;

c. cyclohexanone ;

d. butanone .

7 Une solution de 2-bromobutane dans l'éthoxyéthane est versée sur du magnésium en quantité stœchiométrique. Il se forme un produit ***A***. Une solution de méthanal est ensuite ajoutée lentement.

1 • Quel produit ***B*** est obtenu ? Comment doit-on opérer pour isoler un alcool ***C*** ? Nommer cet alcool.

2 • La formation de l'alcool s'accompagne de la formation d'un précipité. Quel est ce précipité ? Comment sa dissolution peut-elle être réalisée ?

3 • Décrire un procédé analogue permettant de préparer du pentan-1-ol.

8 *1 • Quel est le produit obtenu par action du bromure d'éthylmagnésium sur le butanal, suivie d'une hydrolyse en milieu acide ? Interpréter par un schéma réactionnel. Ce produit existe-t-il sous plusieurs configurations ? Si oui, préciser lesquelles sont obtenues et en quelles proportions elles le sont. Quelle relation de stéréoisomérie y a t-il entre elles ?

2 • Mêmes questions pour l'action du bromure d'éthylmagnésium sur le (*R*)-2-méthylbutanal, suivie d'une hydrolyse en milieu acide.

9 *Réaction d'un organomagnésien avec des dérivés d'acides carboxyliques

1 • Déterminer le produit de réaction de l'éthanoate d'éthyle sur un excès de bromure de cyclopentylmagnésium suivie de l'hydrolyse en milieu acide. Proposer un schéma réactionnel.

2 • Mêmes questions pour l'action du bromure de phénylmagnésium sur le chlorure d'hexanoyle à – 78 °C dans le THF.

3 • Mêmes questions pour l'action du bromure de phénylmagnésium sur le dioxyde de carbone, à – 40 °C.

4 • Mêmes questions pour l'action du bromure de phénylmagnésium sur l'oxyde d'éthylène.

5 • Mêmes questions pour l'action du bromure de propylmagnésium sur l'éthanenitrile.

Réactions variées (ex. 10 et 11)

10 *Compléter les schémas des réactions suivantes à partir de l'action du bromure d'éthylmagnésium, noté ***M***, le second membre correspondant dans tous les cas au résultat après hydrolyse acide. Les lettres ***A*** à ***K*** peuvent représenter plusieurs substances chimiques.

a. ***M*** + propanal ⟶ ***A*** ;
b. ***M*** + ***B*** ⟶ acide propanoïque ;
c. ***M*** + propanone ⟶ ***C*** ;
d. ***M*** + ***D*** ⟶ butan-1-ol ;
e. ***M*** + ***E*** ⟶ éthane + but-1-yne ;
f. ***M*** + pentan-2-ol ⟶ ***F*** ;
g. ***M*** + éthanoate de méthyle ⟶ ***G*** ;
h. ***M*** + H_2O (milieu acide) ⟶ ***H*** ;
i. ***M*** + ***I*** ⟶ éthane + propan-1-ol ;
j. ***M*** + ***J*** ⟶ 2-méthylbutane ;
k. ***M*** + phényléthanenitrile ⟶ ***K*** .

11 Donner le détail de l'action du chlorure de méthylmagnésium, suivie d'une hydrolyse acide sur :
a. le prop-1-yne ;
b. le propanenitrile ;
c. le propanoate d'éthyle ;
d. le 2,2-diméthyloxirane.

12 *Obtention de produits deutérés

En utilisant les réactifs inorganiques et solvant appropriés, proposer des suites de réactions permettant de passer :

1 • de $(CH_3)_3C–Cl$ à $(CH_3)_3C–D$ (D symbolise un atome de deutérium) ;

2 • du bromocyclohexane au 1-deutérocyclohexane.

Utilisation des acquis

13 Action d'un organomagnésien sur un acide de Brønsted

1 • Montrer que le passage d'un dérivé halogéné $R–X$ en hydrocarbure $R–H$ est une réduction et peut être réalisée par passage intermédiaire par un organomagnésien.

2 • Dans le cas du 2-bromopentane, expliquer l'intérêt du choix du butoxybutane comme solvant lors de cette synthèse du pentane.

Données :
$\theta_{éb}$(pentane) = 36 °C ; $\theta_{éb}$(éthoxyéthane) = 35 °C ;
$\theta_{éb}$(butoxybutane) = 142 °C .

14 Dosage acido-basique d'un organomagnésien

Une masse de 0,613 g d'un composé ***A*** liquide est mise à réagir sur un excès d'iodure de méthylmagnésium. Il se forme un gaz de volume 339 cm^3, mesuré sous une pression de 735 mm Hg, à 27 °C. À l'état gazeux, la densité de vapeur du composé ***A*** est 1,58.
Vérifier que ce composé ne possède qu'une seule fonction acide.
Déterminer la nature de ***A***.

Données :
La constante des gaz parfaits est $R = 8{,}314\ J.K^{-1}.mol^{-1}$.

Action d'un organomagnésien sur un dérivé halogéné (ex. 15 et 16)

15 *Proposer un schéma réactionnel pour interpréter le fait que l'action du magnésium sur un dihalogénure vicinal donne un dérivé éthylénique. Raisonner sur le 1,2-dibromoéthane. En déduire le rôle d'amorceur du dibromoéthane dans la synthèse d'un organomagnésien.

16 *Proposer un schéma réactionnel pour interpréter la réaction :



$Br-CH_2-CH_2-CH_2-Br + Mg \longrightarrow$ cyclopropane $+ MgBr_2$

17 Dosage iodométrique d'un organomagnésien

On verse progressivement 50 cm^3 de solution éthérée contenant exactement 10,9 g de bromoéthane sur 2,40 g de magnésium en copeaux placés dans un ballon dans lequel on avait déjà introduit 10 cm^3 d'éther anhydre. On attend environ une heure afin de parfaire la réaction.
En vue de doser l'organomagnésien obtenu, on prélève 1,00 cm^3 de la solution réactionnelle que l'on verse aussitôt dans un bécher contenant 10,0 cm^3 d'une solution à 0,200 $mol.L^{-1}$ de diiode dans le toluène. Le diiode en excès est dosé par une solution aqueuse à 0,100 $mol.L^{-1}$ de thiosulfate de sodium. Pour parvenir à décolorer complètement la solution de diiode dans le toluène, il faut verser 10,0 cm^3 de la solution de thiosulfate de sodium.
L'équation de la réaction du bromure d'éthylmagnésium sur le diiode est : $Et-Mg-Br + I_2 \longrightarrow Et-I + MgBrI$

1 • Pourquoi utilise-t-on une solution de diiode dans le toluène et non une solution aqueuse de diiode ? Pourquoi faut-il mener le dosage par la solution de thiosulfate lentement avec une forte agitation ?

2 • Écrire l'équation de la réaction de dosage du diiode par l'ion thiosulfate. L'ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ est transformé dans ces conditions en ion tétrathionate $S_4O_6^{2-}$.

3 • Calculer le rendement de la synthèse.

4 • Préciser les conditions expérimentales et les produits obtenus par réaction entre le bromure d'éthylmagnésium et le butanal. Donner un schéma réactionnel.

18 Addition sur le groupe carbonyle

1 • Quel organomagnésien mixte faut-il faire réagir sur le méthanal pour obtenir, après hydrolyse, le 2,3-diméthylbutan-1-ol ?

2 • Quel organomagnésien mixte faut-il faire réagir sur la propanone pour obtenir, après hydrolyse, le 2-méthylbutan-2-ol ?

19 *Analyse rétrosynthétique

1 • Faire l'analyse rétrosynthétique du 3-méthylbutan-1-ol pour la rupture entre les atomes de carbone C^1 et C^2 , préciser les synthons et les équivalents synthétiques. Donner le schéma réactionnel et les conditions opératoires.

2 • Mêmes questions avec l'hexan-2-ol.

3 • Mêmes questions avec le 2-phénylpropan-2-ol.

Action d'un organomagnésien sur un dérivé d'acide carboxylique (ex. 20 à 24)

20 Quel organomagnésien et quel ester permettent la synthèse :

1 • du 3-méthylpentan-3-ol ?

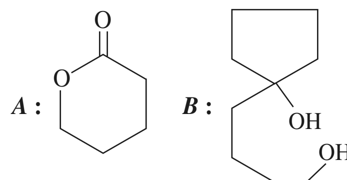
2 • du 6-méthylundécan-6-ol ?

21 ***1 •** La réaction du chlorure de butanoyle sur le bromure d'hexylmagnésium à – 30 °C, suivie d'une hydrolyse acide, donne la décan-4-one (avec un rendement de 92 %). Expliquer cette réaction par un schéma réactionnel et commenter l'obtention d'une cétone.

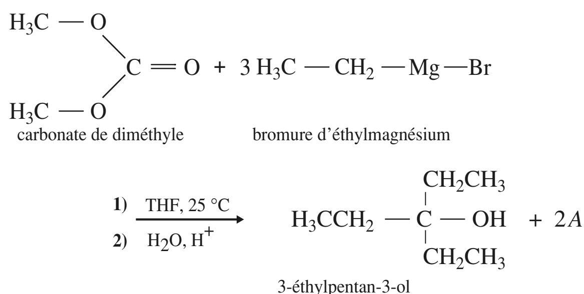
2 • Déterminer le produit de réaction de l'anhydride éthanoïque sur le bromure de phénylmagnésium en excès, réaction suivie d'hydrolyse en milieu acide. Proposer un schéma réactionnel.

22 ****1 •** Déterminer le produit de l'action du produit ***A*** sur le bromure de propylmagnésium.

2 • Interpréter la formation du produit ***B*** par action du réactif de Grignard bifonctionnel :
$Br-Mg-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-Mg-Br$ sur le composé ***A***.
Dans chaque cas, proposer un schéma réactionnel.



23 *Interpréter la réaction suivante, en proposant un schéma réactionnel. Déterminer la substance organique *A* formée simultanément.



24 Déterminer le produit de réaction du carbonate de diméthyle (*cf. ex.* 23) sur un excès de bromure de cyclopropylmagnésium, réaction suivie d'hydrolyse en milieu acide. Proposer un schéma réactionnel.

Synthèses à proposer (ex. 25 à 29)

25 *Quel produit a été mis à réagir sur le bromure de propylmagnésium pour former, après hydrolyse, le 4-éthylheptan-4-ol ? Le choix est-il unique ?

26 *À partir de but-1-ène, de propanone, de tout réactif inorganique et de tout solvant utile, proposer, en précisant les conditions opératoires, une méthode de synthèse des :

1 • 2-méthylhexan-2-ol ; **2 •** 2,3-diméthylpentan-2-ol.

27 *À partir de 2-chloropropane comme seul réactif organique, de tout réactif inorganique et de tout solvant, proposer, en précisant les conditions opératoires, des suites de réactions permettant de préparer l'acide 2-méthylpropanoïque ;

28 *À partir de 2-chloropropane et de propanone comme seuls réactifs organiques, de tout réactif minéral ou de tout solvant utiles, proposer d'une suite de réactions permettant de préparer le 2,3-diméthylbutan-2-ol.

29 **À partir de butan-2-ol, d'éthanol, d'éthanal et d'oxyde d'éthylène comme seuls réactifs organiques, de tout réactif minéral ou de tout solvant utiles, proposer des suites de réactions permettant de préparer :

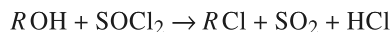
a. le 3-méthylpentan-3-ol ;

b. le 3-méthylpentan-2-ol ;

c. le 3-méthylpentan-1-ol ;

d. l'acide 2-méthylbutanoïque.

SOS : *Le chlorure de thionyle $SOCl_2$ transforme un alcool ROH en dérivé chloré RCl :*



$$R\text{OH} + \text{SOCl}_2 \rightarrow R\text{Cl} + \text{SO}_2 + \text{HCl}$$

Un alcool secondaire est oxydé en cétone par une solution acide de dichromate de potassium.

9 Modèle quantique de l'atome

OBJECTIFS

- Savoir décrire les parties radiales et angulaires des orbitales atomiques *s*, *p* et *d*.
- Savoir exprimer la densité de probabilité de présence de l'électron.
- Connaître l'existence du spin de l'électron et du nombre quantique de spin m_s.
- Connaître l'approximation monoélectronique pour un atome polyélectronique et l'effet d'écran.
- Savoir définir et calculer un rayon atomique.

PRÉREQUIS

- Définition des nombres quantiques n, ℓ, m_ℓ ; orbitales atomiques *s*, *p* et *d*. (*cf. chap.* 1).
- Règle de Klechkowski et Principe de Pauli (*cf. chap.* 1).
- Représentation de Lewis d'un atome (*cf. Term. S et chap.* 2).

INTRODUCTION

L'étude de la structure des atomes en première partie a montré la nécessité d'un nouveau modèle de description : le modèle quantique. Ce modèle, élaboré à partir de l'atome d'hydrogène, peut s'appliquer à tout atome.
Un atome à N électrons constitue un « problème à (N + 1) corps » : le noyau et les N électrons.
En mécanique classique comme en mécanique quantique, on ne sait résoudre ce problème que pour N = 1, c'est-à-dire pour un atome hydrogénoïde.
Pour étudier un atome polyélectronique (N ⩾ 2), il est nécessaire d'utiliser des hypothèses simplificatrices, mais respectant les caractéristiques fondamentales du système étudié. La validité de la description approchée ainsi obtenue sera ensuite testée par comparaison avec l'expérience.

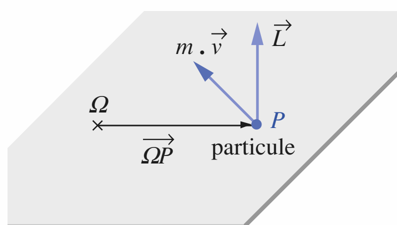
1 Notions fondamentales de Physique quantique

1.1 • Physique classique et Physique quantique

Bien que la Physique quantique soit applicable à tous les systèmes, la Physique classique constitue, dans de nombreuses situations, un modèle acceptable de description du monde.

Existe-t-il un critère permettant de savoir quand on peut utiliser la Physique classique et quand le recours à la Mécanique quantique est nécessaire ?

Ce rôle de critère peut être tenu par la constante de Planck, $h^{(*)}$ qui est, en quelque sorte, la constante caractéristique des phénomènes quantiques. h est homogène à une « action », c'est-à-dire au produit d'une énergie par un temps ou d'une longueur par une quantité de mouvement, ou encore à un moment cinétique (*doc.* 1) : h est le « quantum d'action », comme e est le quantum de charge.



Doc. 1 Moment cinétique.
Soit une particule de masse m et de vitesse $\vec{v}$; son vecteur moment cinétique $\vec{L}$ par rapport à un point Ω, est par définition :

$$\vec{L} = \overrightarrow{\Omega P} \wedge m\,.\,\vec{v}$$

(*) $h \approx 6{,}63\,.\,10^{-34}$ J.s.

Si, dans un système, une variable homogène à une « action » est de l'ordre de grandeur de h, le recours à la Mécanique quantique est inévitable.
Si, au contraire, les « actions » caractéristiques du système sont très supérieures à h, les lois de la Physique classique sont utilisables.

Exemple :

L'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène a été déterminée expérimentalement, indépendamment de tout modèle d'atome : $E = 13{,}6$ eV$^{(**)}$. D'autre part, l'étude de son spectre montre la présence de raies dont la longueur d'onde est voisine de 0,6 µm.

(**) 1 eV = $1{,}602\,.\,10^{-19}$ J.

La longueur d'onde λ d'une radiation, dans le vide, peut s'exprimer en fonction de sa fréquence ν et de la célérité c de la lumière dans le vide par la relation :

$$c = \lambda\,.\,\nu$$

Le quotient $(1/\nu)$, qui est homogène à un temps, représente la durée caractéristique d'un état énergétique de l'atome d'hydrogène.
Utilisons cette durée pour former une « action » **a** caractéristique de ce système :

$$\mathbf{a} = \frac{E}{\nu} = E\,.\,\frac{\lambda}{c} = \frac{13{,}6 \times 1{,}6\,.\,10^{-19} \times 0{,}6\,.\,10^{-6}}{3\,.\,10^{8}} \approx 4{,}3\,.\,10^{-33}\ \text{J.s} \approx 6\,.\,h$$

Cette action est du même ordre de grandeur que h : l'atome d'hydrogène ne peut être étudié **que** dans le cadre de la Physique quantique !

Pour s'entraîner : **ex. 1**

1.2 • Inégalités d'Heisenberg

En Mécanique classique qui traite du monde macroscopique, il est possible de déterminer simultanément la position et la vitesse d'une particule. Ce n'est pas le cas dans le monde submicroscopique : **toutes les grandeurs physiques du monde macroscopique ne sont pas observables simultanément dans le monde submicroscopique.** Il en est ainsi pour des grandeurs « conjuguées », c'est-à-dire dont le produit est homogène à une « action » : énergie et temps ; position et quantité de mouvement, ... De telles grandeurs sont dites « incompatibles » et sont soumises aux *inégalités d'Heisenberg*.

(*) On utilise fréquemment la constante $\frac{h}{2\pi}$ notée $\hbar$ et appelée *constante de Planck réduite*.

■ **Énergie et durée**

Si un système a une durée de vie de l'ordre de δt, son énergie E est dispersée dans un intervalle de largeur δE tel que(*) :

$$\delta E \, . \, \delta t \geqslant \frac{h}{2\pi}$$

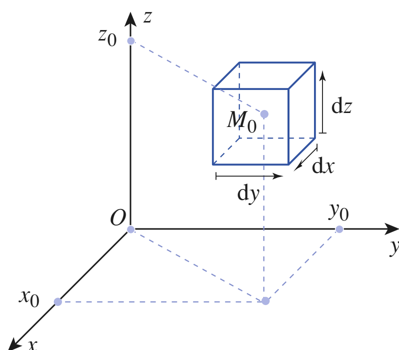
L'énergie d'un état n'est définie avec précision que si cet état a une durée de vie très longue, c'est-à-dire si cet état est très stable. La conséquence de cette limitation est que toutes les raies spectrales ont une certaine largeur.

■ **Position et quantité de mouvement**

Si une particule se trouve à la distance r de l'origine, à δr près, la norme de sa quantité de mouvement est dispersée dans un intervalle de largeur δp tel que :

$$\delta p \, . \, \delta r \geqslant \frac{h}{2\pi}$$

La quantité de mouvement d'un système n'est définie avec précision que si le système, dans cet état, a une extension spatiale très grande.



Doc. 2 Élément de volume en coordonnées cartésiennes.

1.3 • Fonctions d'onde

1.3.1. Définition

À une particule en mouvement est associée une onde dont l'amplitude dépend des coordonnées d'espace et de temps de la particule, soit $\boldsymbol{\Psi(x, y, z, t)}$. Ψ est appelée *fonction d'onde* de la particule. Ψ n'a pas de sens physique, mais contient toute l'information accessible concernant la particule. Ψ peut être une fonction complexe. Dans ce qui suit, nous ne considèrerons que des systèmes *stationnaires*, c'est-à-dire des systèmes dont les caractéristiques sont indépendantes du temps t. Nous ne nous intéresserons donc qu'à la partie spatiale $\boldsymbol{\Psi}(M)$, des fonctions d'onde.

1.3.2. Fonction d'onde et probabilité

■ Considérons un point M_0 de l'espace, repéré par (x_0, y_0, z_0). Quelle est la probabilité de trouver la particule au voisinage du point M_0, c'est-à-dire à l'intérieur d'un petit cube de volume $\mathrm{d}x \, . \, \mathrm{d}y \, . \, \mathrm{d}z$, centré sur M_0 (*doc.* 2) ?

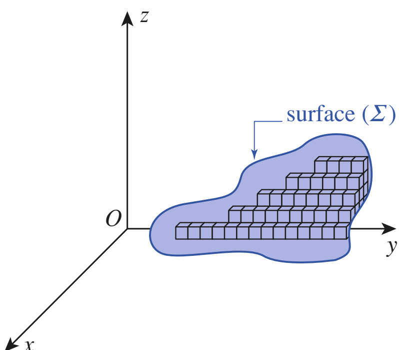
Cette probabilité d^3P est, par définition :

$$\mathbf{d^3}\boldsymbol{P} = \boldsymbol{\Psi^*(x_0, y_0, z_0) \, . \, \Psi(x_0, y_0, z_0) \, . \, \mathrm{d}x \, . \, \mathrm{d}y \, . \, \mathrm{d}z}$$

• Ψ^* représente la *fonction complexe conjuguée* de Ψ : elle est obtenue en changeant i en – i ; $(\mathrm{i}^2 = -1)$.

• $\mathrm{d}x \, . \, \mathrm{d}y \, . \, \mathrm{d}z$ représente l'élément de volume en coordonnées cartésiennes ; plus généralement, l'élément de volume centré sur le point M_0 est noté $\mathrm{d}^3\tau(M_0)$.

• La quantité $\Psi^* \, . \, \Psi$, appelée *carré de la norme*, est homogène à une probabilité par unité de volume : elle représente la **densité de probabilité de présence** de la particule en M_0, $D(M_0)$.



Doc. 3 Détermination de $P(\tau)$, la probabilité de trouver la particule dans un volume τ.
La surface fermée (Σ) délimite le volume τ. On découpe τ en une infinité de petits cubes élémentaires de volume $\mathrm{d}^3\tau$ et on somme les probabilités de présence dans chacun de ces petits cubes. On calcule ainsi une intégrale qui est triple, car il y a trois variables d'espace qui doivent parcourir chacune leur domaine de variation.

Remarque

■ Si Ψ est une fonction à valeurs réelles, $\Psi^* \, . \, \Psi$ n'est autre que Ψ^2.

■ La probabilité $P(\tau)$ de trouver la particule dans un volume τ (*doc.* 3) se calcule par une intégrale portant sur le carré de la norme ; on dit pour cela que *Ψ est de carré sommable* :

$$P(\tau) = \iiint_\tau D(M) \, . \, \mathrm{d}^3\tau(M) = \iiint_\tau \Psi^*(M) \, . \, \Psi(M) \, . \, \mathrm{d}^3\tau(M)$$

1.3.3. Normation

L'interprétation probabiliste de Ψ lui impose de vérifier certaines conditions : si nous étendons notre étude à l'univers entier, nous sommes certains d'y trouver la particule ; la probabilité de trouver la particule dans l'univers est égale à 1. Ψ doit donc vérifier la condition suivante, appelée **condition de normation** (ou de normalisation) :

$$\iiint_{\text{espace}} \Psi^* . \Psi . \mathrm{d}^3\tau = 1 \qquad (9.1)$$

1.4 • Équation aux valeurs propres de l'énergie d'un système stationnaire

Les fonctions d'onde Ψ sont solutions d'une équation appelée « équation de Schrödinger ». L'étude de cette équation et de sa résolution n'étant pas au programme, nous allons simplement préciser la nature de cette équation.

1.4.1. Équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est, en quelque sorte, l'équation fondamentale de la Physique quantique. Soit E, l'énergie totale du système (somme de l'énergie cinétique K et l'énergie potentielle E_p), cette équation s'écrit, sous forme symbolique :

$$H\Psi = E . \Psi \qquad (9.2)$$

Dans cette équation :

• H représente un opérateur (*doc.* 4), appelé *hamiltonien*, qui, appliqué à la fonction Ψ, la transforme en une autre fonction. L'expression de H dépend du système considéré, c'est-à-dire de la nature des interactions auxquelles est soumise la particule.

• $E . \Psi$ représente le produit de la fonction Ψ par la valeur de l'énergie E associée à la fonction Ψ.

Résoudre l'équation de Schrödinger consiste à déterminer les fonctions Ψ qui, après application de l'opérateur H, sont égales au produit de Ψ par le scalaire E. Ces fonctions sont appelées **fonctions propres** de l'opérateur hamiltonien ; les valeurs de E, qui leur sont associées, sont les **valeurs propres** de l'énergie du système.

■ Un **opérateur O** est un objet mathématique qui, appliqué à une fonction $x \rightarrow f(x)$ la transforme en une autre fonction :

Exemples :

• L'opérateur « valeur absolue | | » transforme $f(x)$ en $|f(x)|$.

• L'opérateur « dérivée par rapport à x, $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$ » transforme $f(x)$ en $\frac{\mathrm{d}f(x)}{\mathrm{d}x}$.

■ Les **fonctions propres** de l'opérateur **O** sont des fonctions satisfaisant à l'identité suivante :

$$\mathbf{O}f = a . f, \quad \text{où } a \text{ est un scalaire}$$

Le résultat de l'application de **O** à l'une de ses *fonctions propres* f est égal à f multiplié par un nombre appelé *valeur propre* associée à f.

Exemple :

Les *fonctions propres* de l'opérateur « dérivée par rapport à x, $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$ » satisfont à l'identité :

$$\frac{\mathrm{d}f(x)}{\mathrm{d}x} = a . f(x)$$

Il est facile de vérifier que les fonctions :

$$x \rightarrow \lambda . \exp(\alpha . x) \ \text{(où } \lambda \text{ et } \alpha \text{ sont des réels)}$$

sont *fonctions propres* de l'opérateur $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$ et que la valeur propre associée à l'une de ces *fonctions propres* est égale au nombre réel α.

Doc. 4 Opérateurs et fonctions propres.

1.4.2. Quantification de l'énergie

Les solutions de l'équation de Schrödinger sont des fonctions Ψ dépendant du paramètre E. Ces fonctions ne peuvent jouer le rôle de fonction d'onde que si elles possèdent certaines propriétés : elles doivent, par exemple, satisfaire à la condition de normation, ce qui n'est réalisé que pour certaines valeurs du paramètre E. L'énergie E du système ne peut donc prendre que certaines valeurs : **l'énergie du système est quantifiée**.

2 Modèle quantique de l'atome d'hydrogène

2.1 • Fonction d'onde et énergies de l'atome d'hydrogène

2.1.1. Mise en équation

L'atome d'hydrogène est constitué par un proton et un électron en interaction. La masse du proton étant près de 2 000 fois celle de l'électron, on considère le proton comme fixe (approximation de Born-Oppenheimer) ; le référentiel ayant pour origine le noyau est donc considéré comme galiléen.

Les forces appliquées à l'électron de masse m_e , sont la force gravitationnelle et la force électrostatique qu'exerce sur lui le noyau, mais l'interaction gravitationnelle est négligeable devant l'interaction électrostatique(*).

(*) En notant $\overrightarrow{OP} = r \,.\, \vec{u}_r$, les forces sont données par les postulats de Coulomb et de Newton :

$$\vec{f}_{él} = + \frac{(-e)\,.\,(+e)}{4\pi\,.\,\varepsilon_0} \,.\, \frac{\vec{u}_r}{r^2}$$

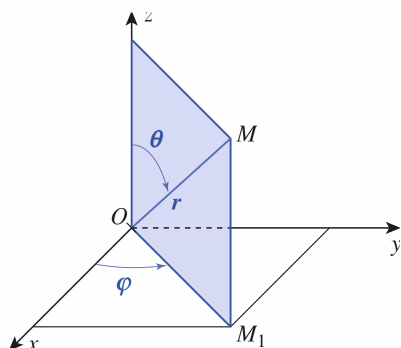
$$\vec{f}_{gr} = -G\,.\,m_e\,.\,m_p\,.\,\frac{\vec{u}_r}{r^2}$$

Le quotient de leurs modules est :

$$\frac{\|\vec{f}_{él}\|}{\|\vec{f}_{gr}\|} \approx 2{,}27\,.\,10^{+39} \,!$$

L'atome d'hydrogène correspond aux *états liés* de ce système. Dans ce type d'état, proton et électron restent, en moyenne, au voisinage l'un de l'autre.

L'espace est rapporté à un trièdre (O, x, y, z) dont l'origine coïncide avec la position du noyau. Pour un atome d'hydrogène *isolé*, l'espace est *isotrope* et la position des axes est parfaitement arbitraire. Comme d'autre part, l'énergie potentielle du système est d'origine électrostatique et ne fait intervenir que la distance noyau/électron, il est commode d'utiliser les coordonnées sphériques d'origine O (*doc.* 5).



Doc. 5 Présentation des coordonnées sphériques.
• La position du point M est repérée en coordonnées cartésiennes par le triplet (x, y, z). On peut également utiliser le triplet (r, θ, φ), dans lequel θ et φ sont des mesures d'angle alors que r est une distance :
$\theta = (Oz\,;\,OM)$; $\varphi = (Ox\,;\,OM_1)$
• Pour couvrir l'espace entier, il suffit que r varie de 0 à $+\infty$, θ *varie de 0 à* π et φ varie de 0 à 2π.
Les relations entre les coordonnées cartésiennes de M et ses coordonnées sphériques s'écrivent :
$z = r\,.\,\cos\theta$
$x = r\,.\,\sin\theta\,.\,\cos\varphi$
$y = r\,.\,\sin\theta\,.\,\sin\varphi$

La résolution de l'équation de Schrödinger pour ce système conduit à des fonctions d'onde Ψ dépendant des variables r, θ et φ.

2.1.2. Fonctions d'onde

On pose *a priori* que $\Psi(r, \theta, \varphi)$ est le produit de trois fonctions d'une seule variable chacune :

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\,.\,\Theta(\theta)\,.\,\Phi(\varphi) \qquad (9.3)$$

• $R(r)$ est appelée *partie radiale* de Ψ, car elle ne dépend que de la variable r.

• Le produit $\Theta(\theta)\,.\,\Phi(\varphi)$, souvent noté $Y(\theta, \varphi)$, est appelé *partie angulaire* de la fonction d'onde, car il ne dépend que des coordonnées angulaires θ et φ.

Retour sur les nombres quantiques

Le sens probabiliste de Ψ et les implications mathématiques qui en découlent (carré sommable, dérivabilité, détermination unique en chaque point de l'espace) imposent au choix des différentes fonctions R, Θ et Φ des restrictions qui se traduisent par l'existence de paramètres, appelés *nombres quantiques* déjà présentés au *chapitre* 1 (*doc.* 6, page suivante).

• n, nombre quantique principal, est un entier strictement positif :

$n \in (1, 2, 3 ...)$

• ℓ, nombre quantique azimutal (ou secondaire), est un entier positif ou nul, strictement inférieur à n :

$\ell \in (0, 1, ..., (n-1))$

• m_ℓ, nombre quantique magnétique, est un entier relatif, compris entre $-\ell$ et $+\ell$:

$m_\ell \in (-\ell, (-\ell+1), ..., 0, ..., (\ell-1), \ell)$

Doc. 6 Relations entre les nombres quantiques.

ℓ	0	1	2	3
symbole de l'O.A.	*s*	*p*	*d*	*f*

Doc. 7 Symbole des orbitales atomiques.

n	ℓ	m_ℓ	O.A.
$n = 1$	$\ell = 0$	$m_\ell = 0$	1 *s*
$n = 2$	$\ell = 0$	$m_\ell = 0$	2 *s*
$n = 2$	$\ell = 1$	$m_\ell = +1$; $= 0$; $= -1$	2 *p*
$n = 3$	$\ell = 0$	$m_\ell = 0$	3 *s*
$n = 3$	$\ell = 1$	$m_\ell = +1$; $= 0$; $= -1$	3 *p*
$n = 3$	$\ell = 2$	$m_\ell = +2$; $= +1$; $= 0$; $= -1$; $= -2$	3 *d*
$n = 4$	$\ell = 0$	$m_\ell = 0$	4 *s*

Doc. 8 Nomenclature des fonctions propres de l'atome d'hydrogène.

• La quantité $\dfrac{\varepsilon_0 \cdot \hbar^2}{\pi \cdot m_e \cdot e^2}$, homogène à une longueur, est traditionnellement appelée rayon de Bohr et notée a_0.

$$a_0 = \frac{\varepsilon_0 \cdot h^2}{\pi \cdot m_e \cdot e^2} = \frac{4\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot \hbar^2}{m_e \cdot e^2}$$

$a_0 = 52{,}93$ pm

Doc. 9 Rayon de Bohr.

• $\Phi(\varphi)$ qui dépend du *nombre quantique magnétique* m_ℓ est notée $\Phi_{m_\ell}(\varphi)$.

• $\Theta(\theta)$ qui dépend de $|m_\ell|$ et du *nombre quantique azimutal* (ou *secondaire*) ℓ est notée $\Theta_{|m_\ell|,\ell}(\theta)$.

• $R(r)$ qui dépend de ℓ et du *nombre quantique principal* n est notée $R_{n,\ell}(r)$.

■ Les fonctions d'onde de l'*atome* d'hydrogène, ou *orbitales atomiques* (en abréviation O.A.), sont parfaitement caractérisées par le triplet (n, ℓ, m_ℓ) :

$$\Psi_{n,\ell,m_\ell}(r, \theta, \varphi) = R_{n,\ell}(r) \cdot \Theta_{\ell,|m_\ell|}(\theta) \cdot \Phi_{m_\ell}(\varphi)$$

Cependant, pour désigner les orbitales atomiques Ψ_{n,ℓ,m_ℓ} on utilise les notations *s*, *p*, *d* et *f* précédées de l'indication de la valeur de n. Ces lettres *s*, *p*, *d*... correspondent aux différentes valeurs de ℓ (*doc.* 7).

À une valeur de ℓ, correspondent $(2\,\ell + 1)$ valeurs de m_ℓ dans l'intervalle $(-\ell\,;+\ell)$.

Le tableau (*doc.* 8) ci-dessous fournit les noms des fonctions propres de l'atome d'hydrogène pour les premières valeurs de n.

2.1.3. Rôle du nombre quantique principal *n* ; valeurs propres de l'énergie

L'équation de Schrödinger fournit également les valeurs propres de l'énergie E. L'énergie du système, décrit par la fonction Ψ_{n,ℓ,m_ℓ} s'exprime par :

$$E_n = \frac{-m_e \cdot e^4}{8 \cdot \varepsilon_0^2 \cdot h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \qquad (9.4)$$

Le nombre quantique principal *n* quantifie l'énergie de l'atome d'hydrogène.

En utilisant le *rayon de Bohr* a_0 (*doc.* 9), l'expression de E_n peut se mettre sous la forme :

$$E_n = \frac{-e^2}{8\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot a_0} \cdot \frac{1}{n^2} \qquad (9.5)$$

L'expression de E_n ne fait intervenir que des constantes fondamentales dont les valeurs sont connues. Un calcul numérique donne pour E_n, en eV :

$$E_n = \frac{-13{,}60}{n^2} \text{ (eV)} \qquad (9.6)$$

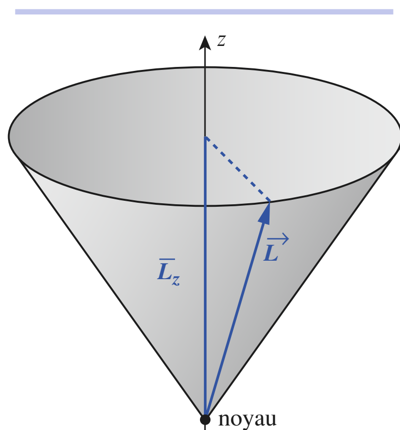
Il existe une infinité de niveaux d'énergie correspondant à des états liés du système formé par le noyau et l'électron.

Pour s'entraîner : **ex. 2, 3 et 4**

2.1.4. Rôle des nombres quantiques ℓ et m_ℓ

Soit un état de l'atome d'hydrogène décrit par la fonction propre Ψ_{n,ℓ,m_ℓ} d'énergie E_n. Parmi les grandeurs observables de cet atome, figure le moment cinétique (ou angulaire) de l'électron par rapport au noyau. Ce moment est défini par :

$$\vec{L} = \vec{r} \wedge m_e \cdot \vec{v}$$



Doc. 10 Moment cinétique d'un électron décrit par la fonction $\Psi_{n,1,1}$.
$\ell = 1$, donc :
$\|\overrightarrow{L}\| = \sqrt{\ell.(\ell+1)}.\hbar = \sqrt{2}.h$
$m_\ell = 1$, donc :
$\overline{L}_z = m_\ell . \hbar = 1 . \hbar$
Le vecteur $\overrightarrow{L}$ n'est pas complètement déterminé : il est confondu avec l'une quelconque des génératrices du cône.

On montre, en Mécanique quantique, que l'on ne peut connaître simultanément que la norme $\|\overrightarrow{L}\|$ de $\overrightarrow{L}$ et une de ses composantes : on choisit généralement sa composante sur l'axe des z, $\overline{L}_z$, car l'axe des z conduit à des expressions simples en coordonnées sphériques, mais il s'agit là d'une *simple commodité de calcul*.

Le nombre quantique azimutal ℓ quantifie la norme du moment cinétique $\|\overrightarrow{L}\|$; m_ℓ, nombre quantique magnétique, quantifie $\overline{L}_z$, composante de $\overrightarrow{L}$ sur l'axe des z (*doc*. 10).

$$\|\overrightarrow{L}\| = \sqrt{\ell.(\ell+1)}.\hbar \tag{9.7}$$

$$\overline{L}_z = m_\ell . \hbar \tag{9.8}$$

2.2 • Ions hydrogénoïdes

2.2.1. Systèmes hydrogénoïdes

Les systèmes hydrogénoïdes sont constitués par un noyau de charge $+Z.e$ et un seul électron.
À l'exception de l'atome d'hydrogène, ce sont donc toujours des ions : He^+ ($Z = 2$), Li^{2+} ($Z = 3$) et Be^{3+} ($Z = 4$) en sont des exemples.

Pour étudier ces ions, on considère, comme pour l'atome d'hydrogène, que le noyau est parfaitement localisé et que l'interaction gravitationnelle est négligeable devant l'interaction électrostatique.

Les états liés de ces systèmes sont alors décrits par des fonctions d'onde, solutions d'une équation de Schrödinger semblable, au facteur Z près, à celle de l'atome d'hydrogène.

2.2.2. Orbitales et énergies

■ Comme pour l'atome d'hydrogène, $\Psi(r, \theta, \varphi)$ est le produit de trois fonctions d'une seule variable chacune :

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R_{n,\ell}(r) . \Theta_{\ell,|m_\ell|}(\theta) . \Phi_{m_\ell}(\varphi)$$

Les nombres quantique n, ℓ et m_ℓ, satisfont aux mêmes relations que pour l'atome d'hydrogène.

L'expression analytique des O.A. d'un ion hydrogénoïde se déduit de celle des orbitales de l'atome d'hydrogène en remplaçant a_0 par a_0 / Z.

■ Les valeurs propres de l'énergie sont multipliées par Z^2 :

$$E_n = \frac{-m_e . Z^2 . e^4}{8 . \varepsilon_0^2 . h^2} . \frac{1}{n^2} \tag{9.9}$$

Soit : $$E_n = -13{,}6 . \frac{Z^2}{n^2} \text{ en eV}$$

Pour une même valeur de n, l'électron d'un ion hydrogénoïde est donc plus fortement lié au noyau que celui de l'atome d'hydrogène.

Pour s'entraîner : **ex. 5**

3 Étude des fonctions d'onde de l'atome d'hydrogène

3.1 • Expressions des orbitales de l'atome d'hydrogène

Toutes les O.A. se mettent sous la forme :

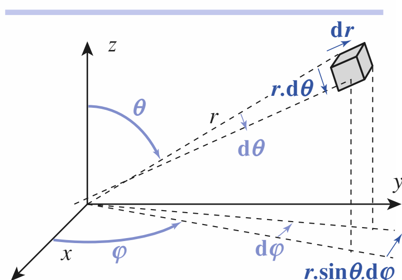
$$\Psi_{n,\ell,m}(r,\theta,\varphi) = R_{n,\ell}(r) \,.\, \Theta_{\ell,|m_\ell|}(\theta) \,.\, \Phi_m(\varphi)$$

Ces expressions font intervenir le rayon de Bohr, a_0.

L'expression analytique des O.A. d'un ion hydrogénoïde se déduit de celle des orbitales de l'atome d'hydrogène en remplaçant a_0 par a_0/Z.

Le *document* 11 donne les expressions de la partie radiale et de la partie angulaire de quelques orbitales de l'atome d'hydrogène. Les fonctions d'onde présentées sont bien entendu normées, c'est-à-dire satisfont à la relation :

$$\iiint_{\text{espace}} \Psi^2(M) \,.\, d^3\tau(M) = 1$$



Doc. 12 Élément de volume en coordonnées sphériques.
Comme en coordonnées cartésiennes, l'élément de volume $d^3\tau$ s'exprime en faisant le produit des trois déplacements élémentaires orthogonaux, soit ici $dr \,.\, (r \,.\, d\theta) \,.\, (r \,.\, \sin\theta \,.\, d\varphi)$

En coordonnées sphériques, l'élément de volume $d^3\tau(M)$, centré sur le point $M(r, \theta, \varphi)$, a pour expression $d^3\tau(M) = r^2 \,.\, dr \,.\, \sin\theta \,.\, d\theta \,.\, d\varphi$ (*doc.* 12) ; la condition de normation s'écrit alors :

$$\int_0^{\infty}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} R^2(r) \,.\, Y^2(\theta,\varphi) \,.\, r^2 \,.\, dr \,.\, \sin\theta \,.\, d\theta \,.\, d\varphi = 1$$

Les constantes figurant dans $R(r)$ et $Y(\theta, \varphi)$ ont été choisies pour que $R(r)$ et $Y(\theta, \varphi)$ satisfassent séparément à la condition de normation ; donc :

$$\int_0^{\infty} R^2(r) \,.\, r^2 \,.\, dr = 1 \quad \text{et} \quad \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} Y^2(\theta,\varphi) \,.\, \sin\theta \,.\, d\theta \,.\, d\varphi = 1$$

n	ℓ	$R_{n,\ell}(r)$	m_ℓ	$Y(\theta,\varphi)$	orbitale
1	0	$R_{1,0} = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \,.\, 2\,e^{-\frac{r}{a_0}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	1 *s*
2	0	$R_{2,0} = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \,.\, \frac{1}{2\sqrt{2}} \,.\, \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) \,.\, e^{-\frac{r}{2a_0}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	2 *s*
2	1	$R_{2,1} = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \,.\, \frac{1}{2\sqrt{6}} \,.\, \frac{r}{a_0} \,.\, e^{-\frac{r}{2a_0}}$	0	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \,.\, \cos\theta$	2 p_z
3	0	$R_{3,0} = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \,.\, \frac{1}{9\sqrt{3}} \,.\, \left(6 - \frac{4r}{a_0} + \frac{4r^2}{9a_0^2}\right) \,.\, e^{-\frac{r}{3a_0}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	3 *s*
3	1	$R_{3,1} = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \,.\, \frac{1}{9\sqrt{6}} \,.\, \frac{2r}{3a_0}\left(4 - \frac{2r}{3a_0}\right) \,.\, e^{-\frac{r}{3a_0}}$	0	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \,.\, \cos\theta$	3 p_z
3	2	$R_{3,2} = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \,.\, \frac{1}{9\sqrt{30}} \,.\, \frac{4r^2}{9a_0^2} \,.\, e^{-\frac{r}{3a_0}}$	0	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} \,.\, (3\cos^2\theta - 1)$	3 d_{z^2}

Doc. 11 Parties radiales et angulaires de quelques fonctions d'onde de l'atome d'hydrogène. Ces expressions font intervenir le rayon de Bohr a_0 = 52,9 pm.

Pour $m_\ell = 0$, les fonctions d'onde de l'atome d'hyrdrogène sont réelles. En revanche, pour $m_\ell = \pm 1$ ou ± 2, la résolution de l'équation de Schrödinger

conduit à des fonctions complexes. Le caractère linéaire de l'équation de Schrödinger permet d'obtenir des fonctions réelles : puisque $\Psi_{n,1,1}$ et $\Psi_{n,1,-1}$ correspondent à une même valeur de l'énergie, la fonction $(A \cdot \Psi_{n,1,1} + B \cdot \Psi_{n,1,-1})$ est aussi solution de cette équation et correspond à la même énergie (A et B étant deux constantes, réelles ou complexes). On obtient ainsi deux orbitales réelles, traditionnellement notées np_x et np_y, mais auxquelles il n'est plus possible d'associer une valeur du nombre quantique magnétique m_ℓ.

$$\Psi_{2,1,0} = (2\,p_z) = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{2\sqrt{6}} \cdot \frac{r}{a_0} \cdot e^{-\frac{r}{2a_0}} \cdot \sqrt{\frac{3}{4\,\pi}} \cdot \cos\theta = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{2\sqrt{6}} \cdot \frac{z}{a_0} \cdot e^{-\frac{r}{2a_0}} \cdot \sqrt{\frac{3}{4\,\pi}}$$

$$\Psi_{2,1,\pm1} = (2\,p_y) = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{2\sqrt{6}} \cdot \frac{r}{a_0} \cdot e^{-\frac{r}{2a_0}} \cdot \sqrt{\frac{3}{4\,\pi}} \cdot \sin\theta \cdot \sin\varphi = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{2\sqrt{6}} \cdot \frac{y}{a_0} \cdot e^{-\frac{r}{2a_0}} \cdot \sqrt{\frac{3}{4\,\pi}}$$

$$\Psi_{2,1,\pm1} = (2\,p_x) = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{2\sqrt{6}} \cdot \frac{r}{a_0} \cdot e^{-\frac{r}{2a_0}} \cdot \sqrt{\frac{3}{4\,\pi}} \cdot \sin\theta \cdot \cos\varphi = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{2\sqrt{6}} \cdot \frac{x}{a_0} \cdot e^{-\frac{r}{2a_0}} \cdot \sqrt{\frac{3}{4\,\pi}}$$

$$\Psi_{3,2,0} = (3\,d_{z^2}) = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{9\sqrt{30}} \cdot \frac{4\,r^2}{9\,a_0^2} \cdot e^{-\frac{r}{3a_0}} \cdot \sqrt{\frac{5}{16\,\pi}} \cdot (3\cos^2\theta - 1) = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{9\sqrt{30}} \cdot \frac{4\,r^2}{9\,a_0^2} \cdot e^{-\frac{r}{3a_0}} \cdot \sqrt{\frac{5}{16\,\pi}} \cdot \left(3\,\frac{z^2}{r^2} - 1\right)$$

$$\Psi_{3,2,\pm1} = (3\,d_{xz}) = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{9\sqrt{30}} \cdot \frac{4\,r^2}{9\,a_0^2} \cdot e^{-\frac{r}{3a_0}} \cdot \sqrt{\frac{15}{16\,\pi}} \cdot \sin 2\theta \cdot \cos\varphi = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{9\sqrt{30}} \cdot \frac{4\,r^2}{9\,a_0^2} \cdot e^{-\frac{r}{3a_0}} \cdot \sqrt{\frac{15}{4\,\pi}} \cdot \frac{x \cdot z}{r^2}$$

$$\Psi_{3,2,\pm1} = (3\,d_{yz}) = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{9\sqrt{30}} \cdot \frac{4\,r^2}{9\,a_0^2} \cdot e^{-\frac{r}{3a_0}} \cdot \sqrt{\frac{15}{16\,\pi}} \cdot \sin 2\theta \cdot \sin\varphi = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{9\sqrt{30}} \cdot \frac{4\,r^2}{9\,a_0^2} \cdot e^{-\frac{r}{3a_0}} \cdot \sqrt{\frac{15}{4\,\pi}} \cdot \frac{y \cdot z}{r^2}$$

$$\Psi_{3,2,\pm2} = (3\,d_{xy}) = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{9\sqrt{30}} \cdot \frac{4\,r^2}{9\,a_0^2} \cdot e^{-\frac{r}{3a_0}} \cdot \sqrt{\frac{15}{16\,\pi}} \cdot \sin^2\theta \cdot \sin 2\varphi = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{9\sqrt{30}} \cdot \frac{4\,r^2}{9\,a_0^2} \cdot e^{-\frac{r}{3a_0}} \cdot \sqrt{\frac{15}{4\,\pi}} \cdot \frac{x \cdot y}{r^2}$$

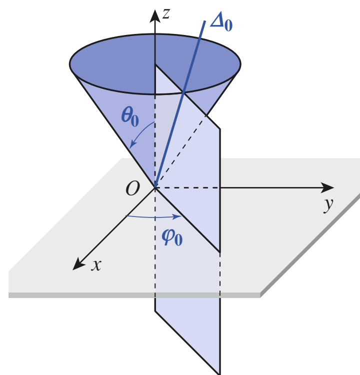
$$\Psi_{3,2,\pm2} = (3\,d_{x2-y2}) = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{9\sqrt{30}} \cdot \frac{4\,r^2}{9\,a_0^2} \cdot e^{-\frac{r}{3a_0}} \cdot \sqrt{\frac{15}{16\,\pi}} \cdot \sin^2\theta \cdot \cos 2\varphi = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{9\sqrt{30}} \cdot \frac{4\,r^2}{9\,a_0^2} \cdot e^{-\frac{r}{3a_0}} \cdot \sqrt{\frac{15}{16\,\pi}} \cdot \frac{x^2 - y^2}{r^2}$$

Doc. 13 Expression des O.A. $2p$ et $3d$ réelles.

Le même problème se présente pour les fonctions de type d. À l'exception de $\Psi_{n,2,0}$, les orbitales atomiques (nd) sont complexes ; on utilise donc la même méthode pour obtenir des fonctions d'onde réelles.

Le *document* 13 donne l'expression des O.A. $2p$ et $3d$ ainsi obtenues.

Les fonctions $\Psi(r, \theta, \varphi)$ sont, en général, des fonctions de trois variables et il en est de même de la densité de probabilité $D = \Psi^2$: il n'est donc pas possible de représenter, sans convention, ces deux fonctions. Nous allons, dans ce qui suit, préciser les conventions de représentation habituellement utilisées.



Doc. 14 La demi-droite Δ_0 est définie par la donnée de θ_0 et φ_0. La donnée de θ_0 définit un cône de révolution, de sommet O et de demi-angle au sommet θ_0. Celle de φ_0 définit un demi-plan ; Δ_0 est l'intersection de ces deux surfaces.

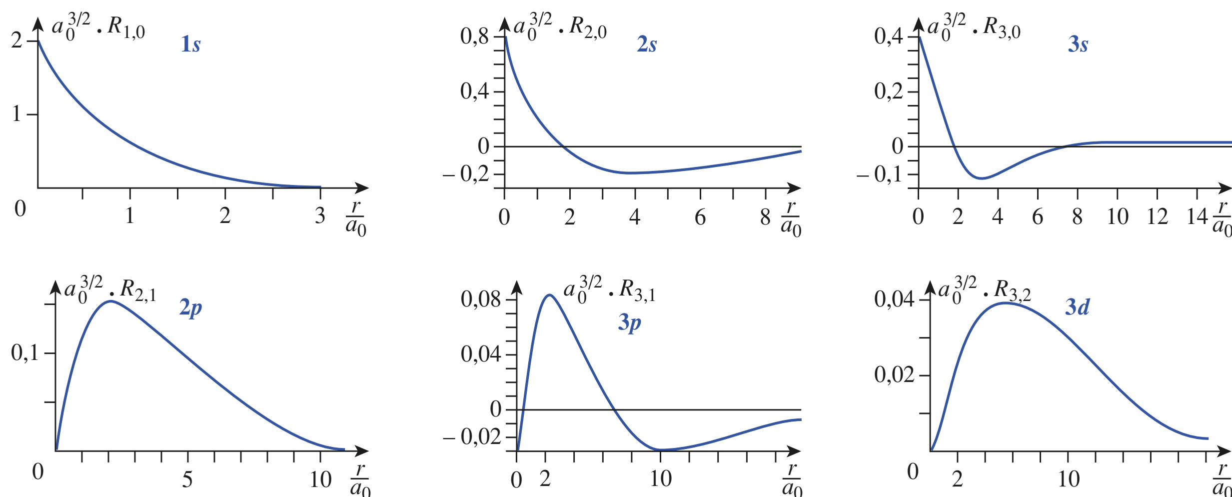
3.2 • Étude de Ψ ou Ψ^2 en fonction de r

Bloquons les variables θ et φ à des valeurs quelconques, θ_0 et φ_0, mais n'annulant pas $Y(\theta, \varphi)$. Quand r varie, le point M de coordonnées (r, θ_0, φ_0) parcourt la demi-droite Δ_0 issue de O, et définie par θ_0 et φ_0 (*doc.* 14).

Les courbes $\Psi(r, \theta_0, \varphi_0)$ et $D(r, \theta_0, \varphi_0)$ indiquent donc comment varient la fonction d'onde Ψ et la densité de probabilité D, lorsque M s'éloigne du noyau le long de cette demi-droite.

Notons que, à θ et φ bloqués, les variations de $\Psi(r)$ et $D(r)$ sont respectivement proportionnelles à celles de $R(r)$ et de son carré (*doc.* 15, page suivante).

Notons que $R(r)$ et donc Ψ s'annulent en changeant de signe pour certaines valeurs de r : la fonction d'onde est donc nulle en tout point de la sphère correspondante qui est appelée *sphère nodale*.



Doc. 15 Variations de $a_0^{3/2} . R(r)$: noter les changements d'échelle entre les différentes courbes. Ils mettent en évidence que l'extension spatiale des O.A. est de plus en plus grande et les maxima sont de plus en plus faibles : les O.A. sont de plus en plus diffuses.

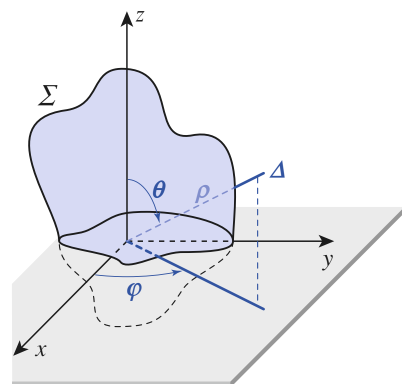
3.3 • Étude de Ψ ou Ψ^2 en fonction de (θ, φ)

Bloquons la variable r à une valeur quelconque, r_0, mais n'annulant pas $R(r)$. Quand θ et φ varient, le point M de coordonnées (r_0, θ, φ) parcourt la sphère de rayon r_0, centrée sur O.

Les courbes $\Psi(r_0, \theta, \varphi)$ et $D(r_0, \theta, \varphi)$ indiquent donc comment varient la fonction d'onde Ψ et la densité de probabilité D, lorsque la demi-droite OM change d'orientation. Les représentations classiques sont obtenues en coordonnées polaires. Rappelons-en le principe :

O, position du noyau, est le pôle ; l'axe Oz est l'axe polaire ; l'angle φ est l'angle de rotation autour de l'axe polaire. Le long de la demi-droite déterminée par les valeurs de θ et de φ, on porte une longueur ρ proportionnelle à la valeur de $\Psi(r_0, \theta, \varphi)$ (ou sa valeur absolue si cette quantité est négative) ou de $(\Psi(r_0, \theta, \varphi))^2$. Les ensembles des points ainsi obtenus forment des surfaces visualisant l'**anisotropie** de la fonction d'onde (*doc.* 16).

Notons que, à r bloqué, les variations de $\Psi(r)$ et $D(r)$ sont respectivement proportionnelles à celles de $Y(\theta, \varphi)$ et de $Y^2(\theta, \varphi)$.



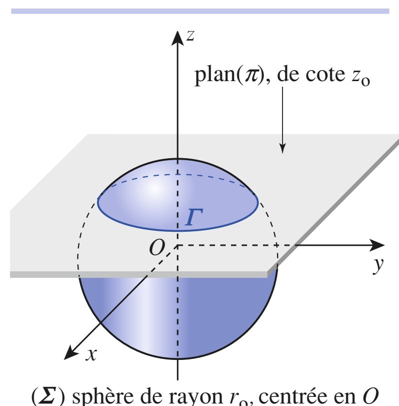
Doc. 16 La surface Σ visualise les variations de Ψ en fonction de θ et de φ, r étant fixé à r_0. La longueur ρ, portée le long de la demi-droite Δ, définie par θ et φ, est proportionnelle à $|\Psi(r_0, \theta, \varphi)|$.

3.3.1. Étude des orbitales de type *s*

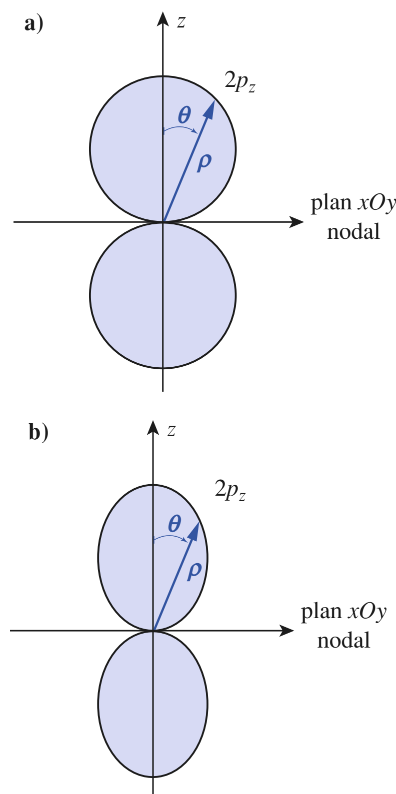
Les orbitales *s*, caractérisées par un nombre quantique ℓ égal à 0, ont une partie angulaire Y constante ; les surfaces indicatrices de Ψ et D sont donc des sphères. C'est pourquoi on dit que **les orbitales *s* ont la symétrie sphérique** ou encore qu'elles sont *isotropes*.

3.3.2. Étude des orbitales de type *p*

Nous étudierons les orbitales $2p$ réelles, mais les résultats sont généralisables aux O.A. np, car $Y(\theta, \varphi)$ est indépendant de n.



Doc. 17 L'intersection des surfaces (Σ) et (π) est la courbe Γ : Γ est un cercle centré sur Oz.
En tout point de Γ : $z = z_0$, $r = r_0$.
Donc $2p_z$ a même valeur en tout point de Γ.



Doc. 18 Méridiennes des surfaces indicatrices de Ψ et D pour l'O.A. $2p_z$:
a) $\rho = |A \, . \cos\theta|$;
b) $\rho = A^2 \, . \cos^2\theta$.
Ces représentations mettent en évidence le caractère anisotrope des O.A. p.

■ **Existence d'un axe de révolution**

L'expression analytique des orbitales $2p$ (*doc*. 13) met en évidence leur équivalence (la substitution de z par x ou y transforme une O.A. $2p_z$ en $2p_x$ ou $2p_y$) et leur symétrie de révolution autour l'un des axes de coordonnées. Ainsi pour l'O.A. $2p_z$, la fixation de r et de z définit un cercle, intersection de la sphère de rayon r, centrée en O, et du plan de cote z . $2p_z$ reste constant tout le long de ce cercle (*doc*. 17).

Chacune des orbitales 2*p* admet un des axes de coordonnées pour axe de révolution.

■ **Existence d'un plan nodal**

Un plan *nodal* est un plan où la fonction s'annule : c'est le plan $z = 0$, pour $2p_z$; $y = 0$, pour $2p_y$...

Ce plan est plan d'antisymétrie pour la fonction d'onde : si M_1 et M_2 sont deux points symétriques par rapport à ce plan, alors $\Psi(M_1) = -\,\Psi(M_2)$.

En revanche, ce plan est plan de symétrie pour le carré de la fonction, c'est-à-dire la densité de probabilité de présence : $D(M_1) = D(M_2)$.

■ **Surfaces indicatrices de Ψ et D**

À r bloqué, $(2p_z)$ et $(2p_z)^2$ s'expriment en fonction de θ et φ par :

$$(\Psi_{2p_z}) = A \, . \cos\theta \quad ; \quad (\Psi_{2p_z})^2 = A^2 \, . \cos^2\theta$$

Puisque $(2p_z)$ ne fait pas intervenir φ, toute rotation d'angle φ autour de l'axe des z laisse inchangée la valeur de $(2p_z)$ et de son carré. Les surfaces obtenues par une représentation polaire étant de révolution autour de Oz , nous nous contenterons d'étudier leurs *méridiennes*, c'est-à-dire les courbes obtenues par l'intersection de la surface et d'un plan contenant l'axe de révolution, soit ici Oz (*doc*. 18). Ces courbes montrent que la densité de probabilité de présence de l'électron est maximale le long de l'axe de révolution Oz.

3.3.3. Étude des orbitales de type *d*

Nous étudierons les orbitales $3d$ réelles, mais les résultats sont généralisables aux O.A. nd, car $Y(\theta, \varphi)$ est indépendant de n.

L'expression analytique des orbitales $3d$ (*doc*. 13) montre l'équivalence des O.A. $3d_{xy}$, d_{zx} et d_{yz} (la substitution de x par z transforme l'O.A. $3d_{xy}$ en O.A. $3d_{yz}$, par exemple). L'orbitale $d_{x^2-y^2}$ se déduit de d_{xy} par rotation de $\pi / 4$ autour de l'axe Oz. Nous étudierons les propriétés de l'O.A. $3d_{xy}$, puis nous en déduirons celles des O.A. $3d_{zx}$, $3d_{yz}$ et $3d_{x^2-y^2}$. En revanche, l'orbitale d_{z^2} sera, en général, considérée à part.

■ **Éléments de symétrie**

• L'expression analytique des orbitales $3d$ montre que l'origine O est centre de symétrie pour chacune d'elles : si M_1 et M_2 sont deux points symétriques par rapport à O, alors $\Psi(M_1) = \Psi(M_2)$.

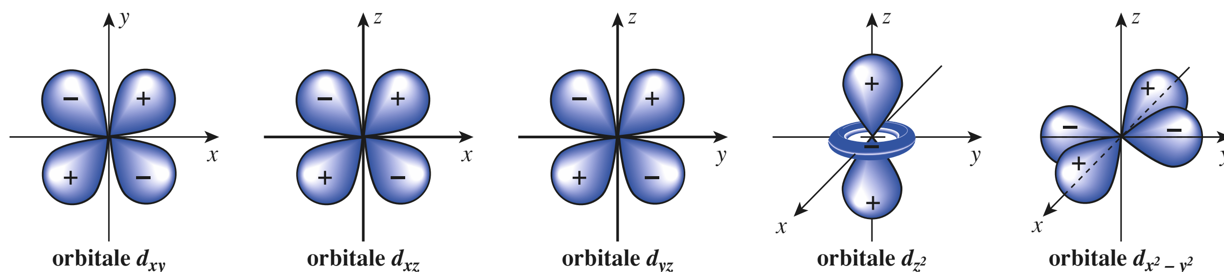
• L'O.A. $3d_{xy}$, qui est proportionnelle au produit $x \, . \, y$, s'annule quand x ou y s'annulent : $3d_{xy}$ admet donc deux plans nodaux : les plans d'équation $x = 0$ et $y = 0$, c'est-à-dire les plans Oyz et Oxz . De plus, si M_1 et M_2 sont deux points symétriques par rapport à Oyz , alors $x_1 = -\,x_2$ et $y_1 = y_2$, donc $\Psi(M_1) = -\,\Psi(M_2)$.

• Si M_1 et M_2 sont deux points symétriques par rapport à l'un des plans ayant pour trace les bissectrices des axes Ox et Oy, alors $x_1 = y_2$ et $y_1 = x_2$, donc $\Psi(M_1) = \Psi(M_2)$. Ces plans sont plans de symétrie pour l'O.A. $3d_{xy}$.

• Le plan Oxy est plan de symétrie pour l'O.A. $3d_{xy}$.

Surfaces indicatrices de Ψ et D

Les surfaces indicatrices des variations des O.A. 3d avec θ et φ mettent bien en évidence les symétries décrites ci-dessus (*doc.* 19).



Doc. 19 Surfaces indicatrices de Y^2 en fonction de θ et φ, pour les orbitales atomiques d. Ces surfaces mettent en évidence l'anisotropie de ces orbitales.

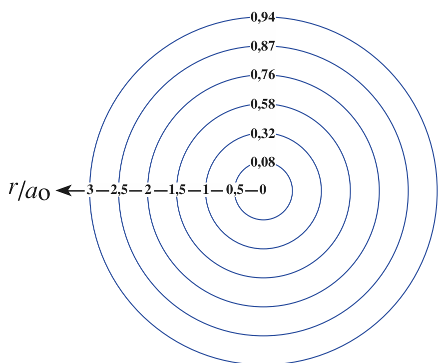
Notons que les O.A. nd sont fortement anisotropes et que la densité électronique des O.A. d_{xy}, d_{zx} et d_{yz} est maximale le long des bissectrices des axes, alors que la densité électronique des O.A. $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} est maximale le long des axes.

Pour s'entraîner : **ex. 6, 7 et 8**

3.4 • Surface d'isodensité

L'ensemble des points de l'espace où $D(M)$ prend une valeur constante est une surface appelée *surface d'isodensité de probabilité*. En donnant à $D(M)$ différentes valeurs, on peut tracer, sur le même graphique, différentes surfaces d'isodensité.

On peut indiquer, pour chacune de ces surfaces, la valeur correspondante de $D = \Psi^2$, mais il est plus parlant d'utiliser $\iiint_\tau \Psi^2 \,.\, \mathrm{d}^3\tau$, c'est-à-dire la probabilité de trouver l'électron à l'intérieur du volume τ délimité par la surface considérée (*doc.* 20).



Doc. 20 Les surfaces d'isodensité de l'orbitale 1s sont des sphères concentriques, représentées ici par leur méridienne.
La valeur indexant la sphère de rayon r est égale à la probabilité de présence de l'électron à l'intérieur de cette sphère.

Le *document* 21 fournit la méridienne des surfaces d'*isodensité de probabilité* telles que la probabilité de trouver l'électron à l'intérieur du volume τ délimité par la surface considérée, soit respectivement de 50 % et de 99 %. Cette représentation met bien en évidence que l'extension spatiale d'une O.A. de nombre quantique n croît quand n croît.

3.5 • Densité radiale de probabilité de présence

Il est intéressant de savoir comment varie la probabilité de trouver l'électron à la distance r du noyau, entre deux sphères concentriques de rayons infiniment voisins r et $r + dr$. La probabilité de le rencontrer au voisinage du point M, de coordonnées (r, θ, φ) c'est-à-dire à l'intérieur du volume élémentaire : $\mathrm{d}^3\tau = r^2 \,.\, dr \,.\, \sin\theta \,.\, \mathrm{d}\theta \,.\, \mathrm{d}\varphi$ est :

$$\mathrm{d}^3P = D(M) \,.\, \mathrm{d}\tau = \Psi^2(M) \,.\, \mathrm{d}^3\tau$$

Afin d'obtenir une probabilité ne dépendant que de r, intégrons sur les variables θ et φ (*doc.* 22) :

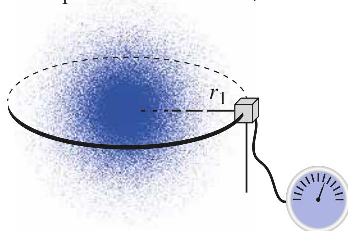
$$\mathrm{d}P(r) = \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} R^2(r) \,.\, Y^2(\theta, \varphi) \,.\, r^2 \,.\, \mathrm{d}r \,.\, \sin\theta \,.\, \mathrm{d}\theta \,.\, \mathrm{d}\varphi$$

$2s$ — $2p_z$ — $3s$

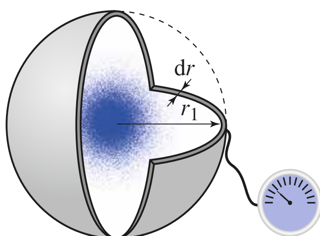
$3p_z$ — $3d_{z^2}$ — $3d_{xz}$

Doc. 21 Méridiennes des surfaces d'isodensité de quelques orbitales. La valeur indexant une surface est égale à la probabilité de présence de l'électron dans le volume intérieur à cette surface.
Noter que, pour les O.A. de type p et d, le volume correspondant à une probabilité donnée peut être constitué de plusieurs volumes disjoints.

a) *Volume test* :
$d^3\tau = r_1^{\,2} \,.\, \sin\theta \,.\, dr \,.\, d\theta \,.\, d\varphi$



b) *Volume test* : $d\tau = 4\pi \,.\, r_1^{\,2} \,.\, dr$



Doc. 22 Changement de volume élémentaire. L'intégration portant sur les variables θ et φ remplace l'élément de volume quasi ponctuel : $d^3\tau = r_1^2 \,.\, dr \,.\, \sin\theta \,.\, d\theta \,.\, d\varphi$ par la coquille sphérique élémentaire de volume $d\tau = 4\,\pi \,.\, r_1^2 \,.\, dr$.

L'intégration portant sur les variables θ et φ, sortons de l'intégrale les termes ne dépendant que de r :

$$dP(r) = R^2(r) \,.\, r^2 \,.\, dr \,.\, \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} Y^2(\theta, \varphi) \,.\, \sin\theta \,.\, d\theta \,.\, d\varphi$$

Or, pour toutes les O.A., $Y(\theta, \varphi)$ est normée, c'est-à-dire :

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} Y^2(\theta, \varphi) \,.\, \sin\theta \,.\, d\theta \,.\, d\varphi = 1$$

La quantité $dP(r) / dr$ est donc homogène à une densité de probabilité par unité de longueur ; elle est appelée densité *radiale* de probabilité et notée $D_r(r)$.

$$\frac{dP(r)}{dr} = D_r(r) = R^2(r) \,.\, r^2 \qquad (9.10)$$

APPLICATION 1

Densité de probabilité

Étudier la densité radiale de probabilité de l'orbitale 1s dont l'expression est :

$$\Psi_{1,0,0} = 1s = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \cdot 2\,e^{-\frac{r}{a_0}} \cdot \frac{1}{\sqrt{4\pi}} = R_{1,0} \cdot \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

On a : $D_r(r) = (R_{1,0})^2 \cdot r^2 = \left(\frac{1}{a_0}\right)^3 \cdot 4\,e^{-\frac{2r}{a_0}} \cdot r^2$

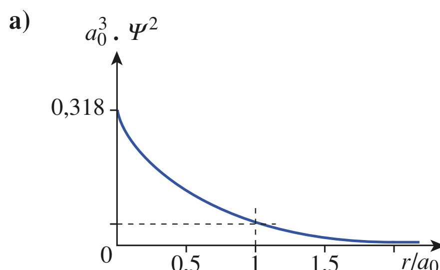
Dérivons la fonction $D_r(r)$ pour étudier ses variations :

$$\frac{dD_r(r)}{dr} = \left(\frac{1}{a_0}\right)^2 \cdot 8\,\frac{r}{a_0}\,e^{-\frac{2r}{a_0}} \cdot \left(1 - \frac{r}{a_0}\right) \cdot 4\,e^{-\frac{2r}{a_0}} \cdot r^2$$

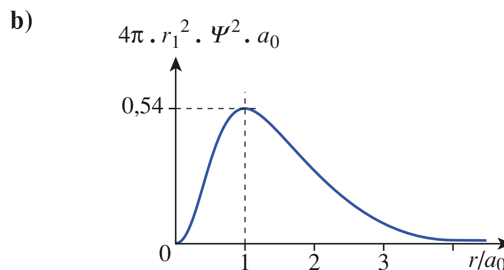
La dérivée s'annule pour $r = 0$, $r = a_0$ et pour $r \to \infty$. Elle est positive pour $r \leqslant a_0$ et négative pour $r \geqslant a_0$. Les variations de $D_r(r)$ sont représentées sur le *document* 23.

L'existence d'un maximum permet de retrouver l'idée de *couche électronique*, mais cette idée est trompeuse : entre $0{,}9\,a_0$ et $1{,}1\,a_0$, la probabilité de présence de l'électron n'est que de 10,8 % (*cf. ex.* 25). Néanmoins, on appelle conventionnellement *rayon de l'orbitale* 1*s* la valeur de *r* qui rend $D_r(r)$ maximale : le rayon de l'orbitale 1*s* est égal au rayon de Bohr a_0 (*cf.* § 6.4.).

a)

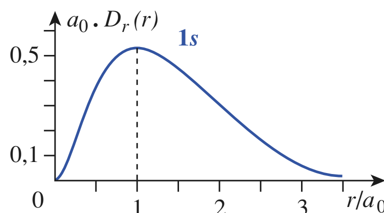


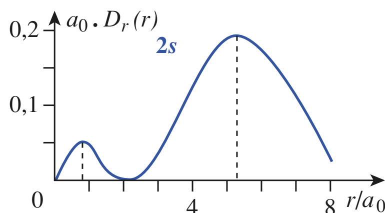
b)

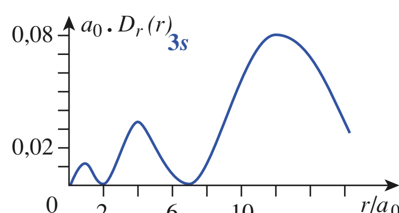


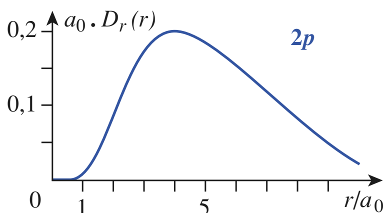
Doc. 23 Comparaison des variations de la densité de probabilité $D(r)$ (**a**) et de la densité radiale de probabilité $D_r(r)$ (**b**) pour l'orbitale 1s.

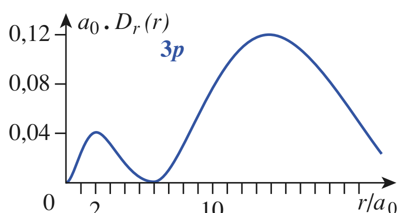
Le *document* 24 présente les variations de $D_r(r)$ pour les premières O.A. : le rayon d'une O.A. (défini conventionnellement comme la plus grande valeur de *r* qui rend $D_r(r)$ maximale (*cf.* § 6.4.)) dépend peu du nombre quantique secondaire ℓ, mais croît nettement avec le nombre quantique principal *n*.

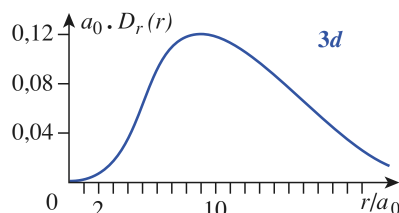












Doc. 24 Variations de la quantité $a_0 \cdot D_r(r)$ pour quelques orbitales de l'atome d'hydrogène.
L'existence de sphères nodales pour une orbitale se traduit par l'annulation de $D_r(r)$ pour une valeur non nulle de *r*.
On note qu'une O.A. *ns* admet $(n - 1)$ sphères nodales, tandis qu'une O.A. *np* en admet $(n - 2)$.

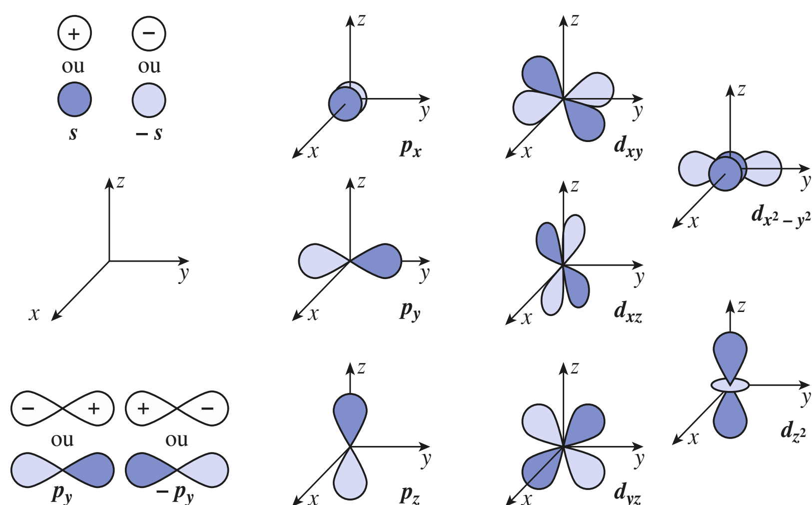
3.6 • Conclusion et représentation conventionnelle

Les éléments du système mis en évidence sur les orbitales dont le nombre quantique principal n est égal à 1 ou 2, se retrouvent pour les orbitales de n supérieur. En particulier, quel que soit n :

> **• Les O.A. de type *s* possèdent la symétrie sphérique.**
> **• Les O.A. de type *p* possèdent la symétrie cylindrique autour de chacun des axes de coordonnées, et admettent un plan d'antisymétrie passant par le centre et orthogonal à l'axe de révolution. La densité de probabilité est maximale le long de l'axe de révolution.**
> **• Les O.A. de type *d* admettent *O* comme centre de symétrie :**
> **– pour les O.A. d_{xy} , d_{zx} et d_{yz} une densité de probabilité maximum est observée le long des bissectrices principales des plans correspondants ;**
> **– pour l'orbitale $d_{x^2-y^2}$, ce maximum est situé le long des axes *Ox* et *Oy* ;**
> **– pour l'orbitale d_{z^2} , ce maximum est situé le long de l'axe *Oz*.**

En pratique, on rappelle les propriétés de symétrie des O.A. par une représentation très simplifiée : on dessine l'aspect de la surface indicatrice des variations de $Y^2(\theta, \varphi)$ et l'on indique, dans chaque région, le signe de $Y(\theta, \varphi)$ (*doc*. 25). On utilise souvent, pour indiquer ce signe, la convention suivante : **les zones où la fonction d'onde est positive sont ombrées, celles où elle est négative sont claires.**

Cette représentation, qui indique à la fois les propriétés de symétrie et d'anisotropie de la fonction d'onde, contient une grande part de l'information nécessaire lors de l'étude de la liaison chimique.



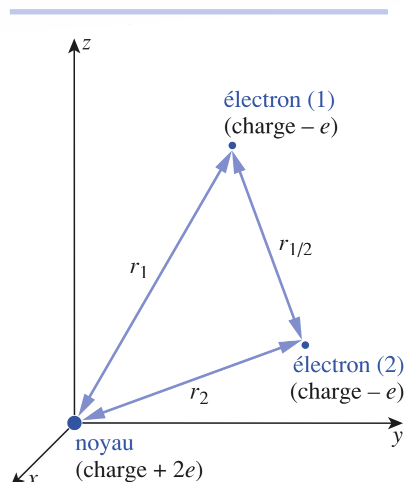
Doc. 25 Courbes représentant grossièrement les variations de Y^2 en fonction de θ et φ.
Ces courbes mettent en évidence l'anisotropie ou l'isotropie des fonctions correspondantes et leurs éléments de symétrie. Les régions où la fonction d'onde est positive sont en bleu foncé.

4 Cas des atomes polyélectroniques

4.1 • Position du problème

Exemple :

L'atome polyélectronique le plus simple est l'atome d'hélium ($Z = 2$) qui comporte deux électrons. Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer,



Doc. 26 Repérage des distances dans l'atome d'hélium.
L'énergie potentielle électrostatique fait intervenir les trois distances r_1, r_2 et $r_{1/2}$:

$$E_p = \frac{-2e^2}{4\pi.\varepsilon_0}.\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right)+\frac{e^2}{4\pi.\varepsilon_0.r_{1/2}}$$

le noyau est considéré comme parfaitement localisé. La fonction d'onde Ψ qui décrit ce système dépend des coordonnées des deux électrons ; la position de l'électron i est repérée par le triplet $(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ ou (x_i, y_i, z_i). Ψ est donc une fonction de six variables :

$$\Psi(r_1, \theta_1, \varphi_1, r_2, \theta_2, \varphi_2)$$

L'énergie potentielle E_p du système se compose de trois termes (*doc.* 26) :
• énergie potentielle d'interaction électrostatique de l'électron (1), de charge $-e$, avec le noyau de charge $+2e$;
• énergie potentielle d'interaction électrostatique de l'électron (2), avec le noyau ;
• énergie potentielle d'interaction électrostatique de l'électron (1) avec l'électron (2).

4.2 • Approximation monoélectronique ou orbitalaire

■ Dans l'atome d'hélium, le terme $\frac{+e^2}{4\pi.\varepsilon_0}.\frac{1}{r_{1/2}}$, qui traduit la répulsion interélectronique, interdit la résolution exacte de l'équation de Schrödinger.

Si l'on néglige la répulsion entre électrons, on suppose que les positions des deux électrons ne sont pas corrélées : la probabilité de trouver l'électron (1) au voisinage d'un point M_1 est totalement indépendante de celle de trouver l'électron (2) au voisinage d'un point M_2.

Or, on établit, dans la théorie des probabilités, que la **probabilité de réalisation de deux évènements indépendants est le produit des probabilités de chacun d'eux.**

La fonction d'onde décrivant le comportement des deux électrons non corrélés peut donc être considérée comme le produit de deux fonctions, l'une décrivant le comportement de l'électron (1) et l'autre, celui du comportement de l'électron (2) :

$$\Psi(r_1, \theta_1, \varphi_1, r_2, \theta_2, \varphi_2) = \chi(r_1, \theta_1, \varphi_1).\chi(r_2, \theta_2, \varphi_2)$$

χ désigne une fonction d'onde décrivant le comportement **d'un seul électron** : c'est une fonction **monoélectronique**, encore appelée **orbitale**. Généralisons cette démarche.

■ **Définition**

L'approximation qui consiste à considérer la fonction d'onde d'un ensemble d'électrons comme le produit de fonctions d'onde ne décrivant chacune qu'un seul électron est connue sous le nom d'*approximation monoélectronique ou orbitalaire*.
Chacune des fonctions d'onde monoélectronique, fonction des seules coordonnées d'espace, est appelée *orbitale atomique*.

4.3 • Notion d'effet écran

Négliger complètement la répulsion entre électrons est une approximation très grossière. Afin d'améliorer la description du système, on modifie l'expression de l'énergie potentielle monoélectronique en tenant compte du fait suivant : chaque électron est soumis à l'action du champ attractif du noyau, mais aussi à celle du champ répulsif des autres électrons ; ce champ répulsif a, en moyenne, la symétrie sphérique.

Tout se passe, en première approximation, comme si un électron était soumis à l'action d'un noyau dont le nombre de charge n'est plus Z mais $(Z - \sigma)$, où σ est une constante, appelée constante d'écran, qui représente l'effet moyen exercé par les autres électrons. Le nombre $(Z - \sigma)$ noté Z^* est appelé *nombre de charge effectif* (ou, par abus de langage, *charge effective*) ; σ et donc Z^* dépendent de l'électron considéré.

Le calcul des constantes d'écran peut se faire grâce aux règles semi-empiriques de Slater (*cf.* § 6).

4.4 • Résultats de l'approximation monoélectronique

4.4.1. Fonctions d'onde monoélectroniques « hydrogénoïdes »

■ Dans le cadre de l'approximation monoélectronique avec effet d'écran, les fonctions d'onde χ sont « **hydrogénoïdes** », c'est-à-dire de même type que les orbitales de l'atome d'hydrogène : chacune de ces fonctions χ est égale au produit d'une partie radiale et d'une partie angulaire :

• la partie angulaire $Y(\theta, \varphi)$ est identique à celle déterminée pour l'atome d'hydrogène et dépend de deux nombres quantiques ℓ et m_ℓ ;

• la partie radiale $R_{n,\ell}(r)$ est modifiée, par rapport à l'atome d'hydrogène, de façon à tenir compte de la charge du noyau et de l'effet d'écran. $R_{n,\ell}(r)$ dépend des nombres quantiques n et ℓ.

4.4.2. Diagramme énergétique

4.4.2.1. Systèmes hydrogénoïdes

■ Dans les ions hydrogénoïdes comme dans l'atome d'hydrogène, l'énergie des O.A. ne dépend *que* du nombre quantique principal n :

$$E_n = \frac{-Z^2 \cdot e^2}{8\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot a_0} \cdot \frac{1}{n^2}$$

À une valeur de n, correspondent n^2 triplets différents (n, ℓ, m_ℓ), c'est-à-dire n^2 fonctions propres différentes (*cf. chap.* 1, § 2.3.1.).

Pour un système hydrogénoïde, une valeur du nombre quantique principal n correspond à n^2 fonctions orbitales différentes, mais de même énergie E_n. Dans un système hydrogénoïde, les états d'énergie E_n sont n^2 fois dégénérés(*).

Pour une même valeur de n, l'électron d'un ion hydrogénoïde est plus fortement lié au noyau que celui de l'atome d'hydrogène.

(*) En Mécanique Quantique, un niveau d'énergie est dit *dégénéré* quand il existe plusieurs fonctions d'onde correspondant à cette valeur de l'énergie.

4.4.2.2. Systèmes polyélectroniques

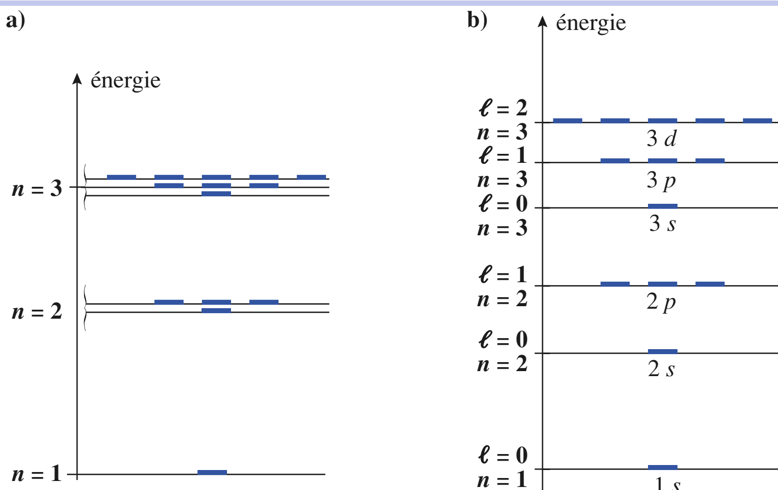
Dans les systèmes polyélectroniques, l'introduction de l'effet d'écran a pour conséquence que l'énergie d'une fonction monoélectronique dépend de n et de ℓ.

Ceci provoque la levée partielle de la dégénérescence des états énergétiques de l'atome : **seules les O.A. ayant les mêmes valeurs de n et de ℓ restent dégénérées** (les trois O.A. *np* ou les cinq O.A. *nd*, par exemple).

Mais aucune formule simple ne relie les énergies des différentes O.A. aux nombres quantiques n et ℓ.

L'expérience montre que, *pour tous les atomes*, les cinq orbitales de plus basses énergies se classent selon l'ordre : $E_{1s} < E_{2s} < E_{2p} < E_{3s} < E_{3p}$.
Les écarts énergétiques se réduisent quand n croît et l'ordre énergétique des O.A. dépend alors de l'atome considéré (*doc*. 27).

Doc. 27 Diagrammes énergétiques pour un système hydrogénoïde **(a)** et un système polyélectronique **(b)**. Lorsque le numéro atomique croît, la différence entre niveaux successifs diminue et l'on observe un enchevêtrement de ces niveaux.



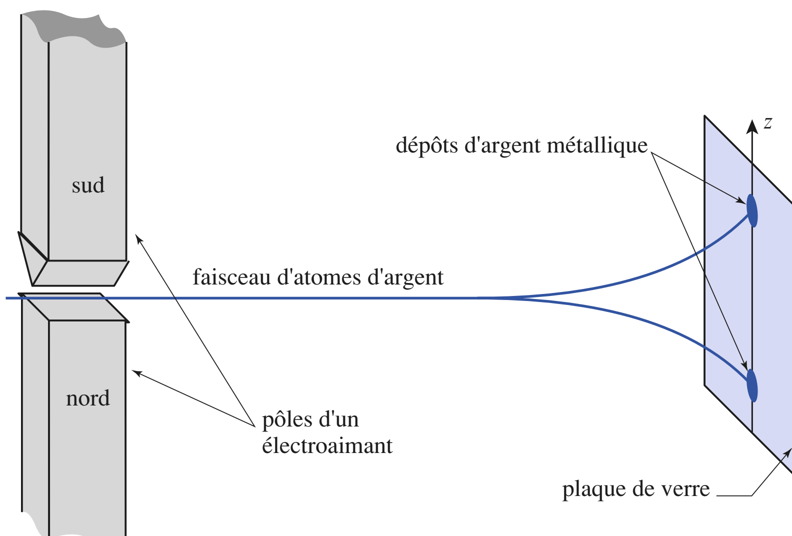
5 Spin de l'électron

5.1 • Spin d'une particule

Un certain nombre de faits, expérimentaux et théoriques, comme les spectres de raies des métaux alcalins (*doc*. 28), l'expérience de Stern et Gerlach (*doc*. 29) et les travaux de Dirac en Mécanique quantique relativiste, ont montré que la description de l'état d'une particule élémentaire grâce à une fonction d'onde portant uniquement sur les coordonnées d'espace ne permet pas de rendre compte des phénomènes observés. Pour interpréter ces phénomènes, il faut admettre que les particules possèdent **un moment cinétique intrinsèque ou moment de spin** (ou plus simplement spin) $\vec{S}$, exactement comme elles possèdent une masse ou une charge électrique.

Doc. 28 Le spectre d'émission de la vapeur de sodium présente deux raies jaunes intenses correspondant à des radiations de longueurs d'onde voisines : 589,0 nm et 589,6 nm.
L'existence de ce doublet jaune ne peut être expliquée qu'en considérant que l'électron a un moment cinétique intrinsèque.

Doc. 29 Expérience de Stern et Gerlach (1922).
Les atomes d'argent possèdent un moment cinétique orbital $\vec{L}$ nul et donc un moment magnétique nul ; ils devraient être insensibles à la présence d'un champ magnétique. Lors de leur passage dans l'entrefer de l'électroaimant, ils sont soumis à un champ magnétique parallèle à l'axe des z. Les atomes d'argent sont déviés, ce qui met en évidence leur moment magnétique. De plus, après plusieurs heures d'expérience, on observe sur la plaque, deux dépôts d'argent métallique, de masses égales : ceci montre que les atomes d'argent ont un moment magnétique quantifié dont la composante sur l'axe des z ne peut prendre que deux valeurs.



Le spin ne possède pas d'équivalent en Physique classique, mais on admet que le vecteur $\vec{S}$ obéit aux mêmes règles que le moment cinétique orbital $\vec{L}$ (*cf.* § 2.1.4.) : seules la norme et une composante de ces vecteurs peuvent être connues et chacune de ces grandeurs est quantifiée.

$$\|\vec{L}\| = \sqrt{\ell.(\ell+1)}.\hbar \qquad \overline{L_z} = m_\ell.\hbar$$

avec m_ℓ variant par saut d'une unité entre $-\ell$ et $+\ell$.

$\|\vec{S}\| = \sqrt{s.(s+1)}.\hbar$ (9.11) $\qquad \overline{S_z} = m_s.\hbar$ (9.12)
avec m_s variant par saut d'une unité entre $-s$ et $+s$.

• ***s* est appelé *nombre quantique de spin*** ; il est déterminé par la nature de la particule considérée. Pour une particule de nature donnée, $\vec{S}$ a donc toujours le même module ; selon la nature de la particule, s peut être entier ou demi-entier, positif ou nul (*doc.* 30).

Doc. 30 Nombre quantique de spin s de quelques particules.
Les particules dont le nombre quantique de spin s est demi-entier sont des fermions ; ceux dont s est entier sont des bosons. Le caractère de fermions des électrons joue un rôle fondamental dans la structure du cortège électronique de l'atome.

s	0	1/2	1	3/2
particule	noyau ^{4}He	électron ; proton ; neutron ; noyau ^{3}He	photon noyau ^{2}H noyau ^{14}N	noyau ^{11}B noyau ^{39}K

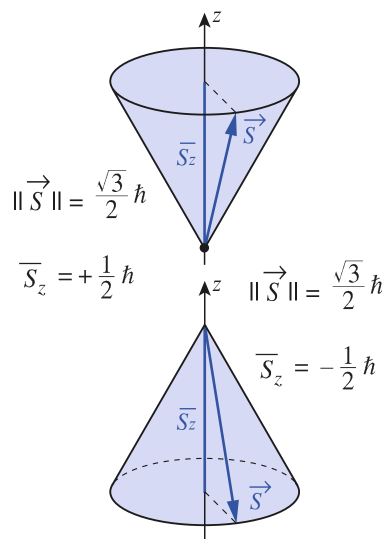
• **m_s est appelé *nombre quantique magnétique de spin*** et varie, par saut d'une unité, entre $-s$ et $+s$; m_s détermine l'orientation du vecteur $\vec{S}$ par rapport à l'axe des z.

Remarque

De même qu'au moment cinétique orbital $\vec{L}$ est associé un moment magnétique, de même les particules possédant un moment de spin $\vec{S}$ non nul présentent un moment magnétique. Ce fait est à la base de deux méthodes spectroscopiques, la Résonance Paramagnétique Électronique (R.P.E.) et la Résonance Magnétique Nucléaire (R.M.N.) que nous étudierons en seconde année.

5.2 • Spin de l'électron et fonction d'onde

Puisque l'électron a un spin s égal à 1/2, le nombre quantique de spin m_s ne peut prendre que deux valeurs : + 1/2 et – 1/2. s étant le même pour tous les électrons, le vecteur $\vec{S}$ ne dépend que de m_s (*doc.* 31).



Doc. 31 Caractéristiques du moment de spin $\vec{S}$ d'un électron.
Conformément aux inégalités d'Heisenberg, seuls $\|\vec{S}\|$ et $\overline{S_z}$ peuvent être connus simultanément.
$\overline{S_z}$ ne peut prendre que deux valeurs $\pm\hbar/2$.

Une fonction d'onde décrivant l'état d'un électron par ses coordonnées d'espace et son spin est appelée une ***spin-orbitale*** : c'est le produit d'une O.A. monoélectronique χ par une fonction de spin. Comme il n'existe que deux états de spin possibles, il n'existe donc que deux fonctions propres de spin, souvent notées α et β, correspondant respectivement à $m_s = +1/2$ et $m_s = -1/2$.

χ est déterminée par les trois nombres quantiques (n, ℓ, m_ℓ) ; la fonction de spin est déterminée par le seul nombre quantique m_s.

Dans un atome, une spin-orbitale est parfaitement spécifiée par la donnée du quadruplet (n, ℓ, m_ℓ, m_s).

5.3 • Principe d'exclusion de Pauli

Le Principe d'exclusion de Pauli est un principe général de Mécanique Quantique qui peut s'énoncer de la façon suivante :

Dans un système de fermions (particules possédant un spin demi-entier), deux particules ne peuvent pas être dans le même état.

Ce principe s'applique donc aux électrons ($s = 1/2$). Dans le cadre de l'approximation monoélectronique, l'état d'un électron est déterminé par sa *spin-orbitale*. D'après le Principe de Pauli :

Deux électrons d'un même système (atome, molécule, cristal...) ne peuvent être décrits par la même *spin-orbitale*.

Dans un atome, la *spin-orbitale* décrivant un électron est spécifiée par la donnée du quadruplet (n, ℓ, m_ℓ, m_s). On retrouve ainsi la formulation classique du Principe d'exclusion de Pauli pour un atome (*cf. chap*. 1, § 3.2.) :

Principe d'exclusion de Pauli :
Deux électrons d'un même atome ne peuvent avoir leurs quatre nombres quantiques identiques : n, ℓ, m_ℓ et m_s.

Deux cas peuvent se présenter :

• Si deux électrons ont la même fonction de spin (c'est-à-dire la même valeur du nombre quantique magnétique de spin m_s), ils doivent être décrits par deux orbitales différentes.

• Si deux électrons sont décrits par une même orbitale, leurs fonctions de spin sont nécessairement différentes : une même orbitale ne peut décrire, au maximum, que deux électrons dont les nombres quantiques magnétiques de spin m_s ont des valeurs opposées ($m_s = +1/2$, $m_s = -1/2$) ; on dit que ces électrons ont leurs spins *appariés*.

Pour s'entraîner : ex. 9

6 Exemples de calculs sur le modèle de Slater

6.1 • Retour sur la constante d'écran

La *constante d'écran* σ_i , traduit l'effet moyen exercé, sur le i-ième électron, par les autres électrons : σ_i dépend bien sûr de l'orbitale occupée par l'électron considéré.

Dans l'approximation monoélectronique, les électrons occupent différentes O.A. caractérisées par une énergie et une densité de probabilité de présence. Comme pour l'atome d'hydrogène, les O.A. de plus faible énergie sont celles pour lesquelles la densité radiale électronique est maximale au voisinage du noyau.

Un électron *interne* n'est pratiquement pas « *écranté* » par les électrons *externes*. En revanche, un électron *externe* est fortement écranté par les électrons *internes*.

Les règles de Slater sont des règles empiriques permettant de calculer, pour les différents électrons d'un atome, la constante d'écran σ_i et la *charge effective* $Z_i^* = (Z - \sigma_i)$, agissant sur le i-ième électron.

6.2 • Calcul de la charge effective

Le calcul des constantes d'écran par la méthode de Slater repose sur l'idée intuitive que l'effet d'écran exercé sur l'électron i par l'électron j dépend de

la position respective moyenne de ces deux électrons. Si j est, en moyenne, plus éloigné du noyau que i, son effet d'écran sur i sera très faible. Si, en revanche, il est beaucoup plus proche du noyau que i, son effet d'écran sur i sera important.

Règles de Slater :

1) On établit d'abord la configuration électronique en ordonnant les O.A. par les valeurs croissantes de *n*, puis on répartit les O.A. en plusieurs groupes :

(1*s*) ; (2*s*, 2*p*) ; (3*s*, 3*p*) ; (3*d*) ; (4*s*, 4*p*) ; (4*d*) ; (4*f*) ; (5*s* , 5*p*) ; (5*d*) ...

2) La constante d'écran σ_i de l'électron occupant l'O.A. χ_i donnée, est obtenue en additionnant les facteurs d'écran $\sigma_{j \to i}$ traduisant l'« écrantage » exercé par les autres électrons. Les facteurs d'écran $\sigma_{j \to i}$ se calculent avec les conventions suivantes (*doc.* 32) :

• Pour un électron occupant une O.A. 1*s*, l'écrantage créé par l'autre électron 1*s* correspond à un facteur d'écran $\sigma_{j \to i}$ égal à 0,30.

• Pour un électron occupant une O.A. *ns* ou *np*, l'écrantage créé par un électron situé dans une O.A. de nombre quantique principal *n'* correspond à un facteur d'écran $\sigma_{j \to i}$ tel que :

$\sigma_{j \to i} = 1$ si $n' < n - 1$ (écrantage total)

$\sigma_{j \to i} = 0,85$ si $n' = n - 1$ (écrantage grand)

$\sigma_{j \to i} = 0,35$ si $n' = n$ (écrantage faible)

$\sigma_{j \to i} = 0$ si $n' > n$ (écrantage nul)

• Pour un électron occupant une O.A. *nd* ou *nf*, l'écrantage créé par un électron du même *groupe* correspond à un facteur d'écran $\sigma_{j \to i} = 0,35$, et à un facteur d'écran $\sigma_{j \to i} = 1$ pour tous les électrons se trouvant dans les *groupes* inférieurs.

électron *j* \ électron *i*	1*s*	*ns, np*	*nd, nf*
$n' < n - 1$	–	1	1
$n' = n - 1$	–	0,85	1
$n' = n$	0,30	0,35	0,35
$n' > n$	0	0	0

Doc. 32 Règles de Slater pour le calcul des facteurs d'écrans $\sigma_{j \to i}$.

APPLICATION 2

Constantes d'écran

Calculer les constantes d'écran des différents électrons de l'atome de silicium et les charges effectives correspondantes.

• À l'état fondamental, la configuration électronique de l'atome de silicium ($Z = 14$) est :

$$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^2$$

Les quatorze électrons se répartissent, selon les règles de Slater, en trois groupes : deux électrons 1*s*, huit électrons 2*s* ou 2*p*, quatre électrons 3*s* ou 3*p*.

Chaque groupe est caractérisé par une constante d'écran différente.

• Un électron 1*s* n'est écranté que par l'autre électron 1*s* :

$$\sigma_{1s} = 1 \times 0,30 = 0,30$$

• Un électron 2*s* ou 2*p* est écranté par les deux électrons 1*s* et par les sept autres électrons 2*s* ou 2*p* :

$$\sigma_{2s} = \sigma_{2p} = (2 \times 0,85) + (7 \times 0,35) = 4,15$$

• Un électron 3*s* ou 3*p* est écranté par les deux électrons 1*s*, les huit électrons 2*s* ou 2*p* et les trois autres électrons 3*s* ou 3*p* :

$$\sigma_{3s} = \sigma_{3p} = (2 \times 1) + (8 \times 0,85) + (3 \times 0,35) = 9,85$$

• Les charges effectives ressenties par les différents électrons sont donc :

$$Z^*_{1s} = 14 - 0,30 = 13,7$$

$$Z^*_{2s} = Z^*_{2p} = 14 - 4,15 = 9,85$$

$$Z^*_{3s} = Z^*_{3p} = 14 - 9,85 = 4,15$$

L'effet d'écran est considérable puisque les électrons externes sont soumis à une charge effective qui est inférieure au 1/3 de la charge réelle du noyau de silicium.

Il est possible de calculer de cette manière la charge effective ressentie par les électrons de valence des différents atomes (*doc.* 33).

$n = 1$	H : 1,0							He : 1,70
$n = 2$	Li : 1,30	Be : 1,95	B : 2,60	C : 3,25	N : 3,90	O : 4,55	F : 5,20	Ne : 5,85
$n = 3$	Na : 2,20	Mg : 2,85	Al : 3,50	Si : 4,15	P : 4,80	S : 5,45	Cl : 6,10	Ar : 6,75
$n = 4$	K : 2,20	Ca : 2,85	Ga : 5,00	Ge : 5,65	As : 6,30	Se : 6,95	Br : 7,60	Kr : 8,25
$n = 5$	Rb : 2,20	Sr : 2,85	In : 5,00	Sn : 5,65	Sb : 6,30	Te : 6,95	I : 7,60	Xe : 8,25

Doc. 33 Charges effectives Z^* ressenties par les électrons de valence de quelques atomes. La première colonne indique le nombre quantique n des O.A. de valence des atomes considérés.

Le tableau met en évidence deux phénomènes :

- Pour des O.A. de valence ayant le même nombre quantique n, Z^* croît avec Z.
- Chaque fois que le nombre quantique n des O.A. de valence augmente d'une unité, Z^* décroît brusquement.

• Pour des O.A. de valence ayant le même nombre quantique n, la charge effective Z^* ressentie par les électrons de valence croît avec Z.

• Chaque fois que le nombre quantique principal des O.A. de valence augmente d'une unité en passant de n à $n + 1$, Z^* décroît brusquement car les facteurs d'écran des électrons des couches n et $(n - 1)$ augmentent brusquement.

Pour s'entraîner : **ex. 10**

6.3 • Aspect énergétique

6.3.1. Énergie orbitalaire

Par analogie avec les ions hydrogénoïdes, Slater a proposé d'associer, à une O.A. de nombres quantiques n et ℓ, une énergie ε appelée **énergie orbitalaire** et définie par :

$$\varepsilon(n, \ell) = -13{,}6 \cdot \left(\frac{Z^*(n, \ell)}{n^*}\right)^2 \text{ en eV} \qquad (9.13)$$

La quantité n^* est appelée *nombre quantique apparent* et se détermine à partir de n (*doc.* 34).

n	1	2	3	4	5	6
n^*	1,0	2,0	3,0	3,7	4,0	4,2

Doc. 34 Nombre quantique apparent n*.

Mais, contrairement au cas des hydrogénoïdes, $\varepsilon(n, \ell)$ ne caractérise pas une O.A. En effet, l'écrantage et donc Z^* varient avec la configuration électronique et il en est de même de ε.

Exemple :

Comparons *l'énergie orbitalaire* de l'O.A. $3p$ pour l'atome de silicium dans deux configurations différentes :

- À l'état fondamental, la configuration est : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^2$.

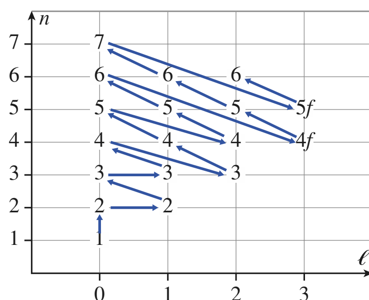
$Z^*_{3s} = Z^*_{3p} = 14 - 9{,}85 = 4{,}15$, donc $\varepsilon_{3s} = \varepsilon_{3p} = -13{,}6 \times \left(\frac{4{,}15}{3}\right)^2 = -26{,}0$ eV.

- Soit l'état excité de configuration : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^1\ 3d^1$.

$Z^*_{3s} = Z^*_{3p} = 14 - 9{,}5 = 4{,}50$, donc $\varepsilon_{3s} = \varepsilon_{3p} = -13{,}6 \times \left(\frac{4{,}50}{3}\right)^2 = -30{,}6$ eV.

L'énergie orbitalaire totale d'un atome ou d'un ion monoatomique dans une configuration donnée est la somme des énergies orbitalaires des électrons du système. Cette énergie n'a pas de signification physique : **seules les différences d'énergie orbitalaire entre deux états ont un intérêt et peuvent être reliées à des grandeurs expérimentales.**

Montrons-le sur quelques exemples.



Doc. 35 Règle de Klechkowski. L'ordre de remplissage indiqué par les flèches conduit à l'état fondamental des atomes.

6.3.2. Vérification de la règle de Klechkowski

Rappelons cette règle, déjà présentée *chapitre* 1, § 3.3. :

Dans un atome polyélectronique, l'ordre de remplissage des O.A. (caractérisées par les nombres quantiques n et ℓ) est celui pour lequel la somme $(n + \ell)$ croît.
Quand deux sous-couches ont la même valeur pour la somme $(n + \ell)$, la sous-couche qui est occupée la première est celle dont le nombre quantique principal n est le plus petit.

■ Considérons l'atome de potassium ($Z = 19$). D'après la règle de Klechkowski (*doc.* 35), l'état fondamental de l'atome de potassium correspond à la configuration : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1$; la configuration $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^1$ correspond à un état excité.
Les deux états ont la même configuration électronique de cœur : l'écrantage des O.A. de cœur est donc le même et l'énergie orbitalaire des O.A. de cœur aussi. Pour comparer les énergies orbitalaires de ces deux configurations, il suffit de comparer les énergies orbitalaires de leurs O.A. externes ε_{4s} et ε_{3d}.

Calculons les charges effectives correspondantes, puis les énergies.

• Un électron $4s$ est écranté par les deux électrons $1s$, les huit électrons $2s$ ou $2p$ et les huit électrons $3s$ ou $3p$:

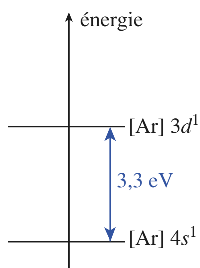
$$\sigma_{4s} = (2) + (8) + (8 \times 0{,}85) = 16{,}8\ ;\ Z^*_{4s} = 19 - 16{,}8 = 2{,}2\ ;\ n^* = 3{,}7$$

D'où : $$\varepsilon_{4s} = -13{,}6 \times \left(\frac{2{,}2}{3{,}7}\right)^2 = -4{,}81 \text{ eV}$$

• Un électron $3d$ est écranté par les mêmes électrons, mais le facteur d'écran est 1 pour chacun d'eux :

$$\sigma_{3d} = 18\ ;\ Z^*_{3d} = 19 - 18 = 1\ ;\ n^* = 3$$

D'où : $$\varepsilon_{3d} = -13{,}6 \times \left(\frac{1}{3}\right)^2 = -1{,}51 \text{ eV}$$



Doc. 36 Comparaison des énergies orbitalaires des états [Ar] $4s^1$ et [Ar] $3d^1$.

Les calculs d'énergie orbitalaire confirment la règle empirique de Klechkowski : l'état de configuration [Ar] $4s^1$, plus stable que l'état de configuration [Ar] $3d^1$ (*doc.* 36), correspond donc à l'état fondamental de l'atome de potassium.

APPLICATION 3

État excité du manganèse

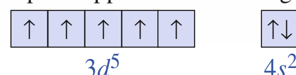
Établir, grâce à la règle de Klechkowski, la configuration électronique de l'atome de manganèse (Z = 25) dans son état fondamental. Comparer l'énergie orbitalaire de cette configuration avec celle de la configuration suivante :

$$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^7\ 4s^0$$

Pour obtenir l'état fondamental, on « remplit » les orbitales en appliquant la règle de Klechkowski et en respectant impérativement le principe de Pauli. On obtient ainsi :

$$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^5\ 4s^2 \text{ soit [Ar] } 3d^5\ 4s^2$$

Le niveau $3d$ est cinq fois dégénéré et il reste cinq électrons à placer. La configuration de l'état fondamental est obtenue par l'application de la règle de Hund :



Les deux configurations proposées ne diffèrent que par la répartition des électrons dans les O.A. $3d$ et $4s$.

Calculons les énergies orbitalaires correspondantes.

■ [Ar] $3d^5\ 4s^2$

$\sigma_{4s} = (2) + (8) + (13 \times 0{,}85) + 0{,}35 = 21{,}40$;
$Z^*_{4s} = 25 - 21{,}40 = 3{,}60$; $n^* = 3{,}7$.

D'où : $\varepsilon_{4s} = -13{,}6 \times \left(\frac{3{,}60}{3{,}7}\right)^2 = -12{,}87$ eV

$\sigma_{3d} = 18 + 4 \times 0{,}35 = 19{,}40$;
$Z^*_{3d} = 25 - 19{,}40 = 5{,}60$.

D'où : $\varepsilon_{3d} = -13{,}6 \times \left(\frac{5{,}60}{3}\right)^2 = -47{,}39$ eV

L'énergie orbitalaire globale des électrons $3d$ et $4s$ est alors :

$$2 \cdot \varepsilon_{4s} + 5 \cdot \varepsilon_{3d} = -262{,}7 \text{ eV}$$

■ [Ar] $3d^7\ 4s^0$

$\sigma_{3d} = 18 + 6 \times 0{,}35 = 20{,}1$;

$Z^*_{3d} = 25 - 20{,}1 = 4{,}9$; $n^* = 3$.

D'où : $\varepsilon_{3d} = -13{,}6 \times \left(\frac{4{,}9}{3}\right)^2 = -36{,}28$ eV

L'énergie orbitalaire globale des électrons $3d$ et $4s$ est alors :

$$7 \cdot \varepsilon_{3d} = -253{,}97 \text{ eV}$$

La configuration [Ar] $3d^5\ 4s^2$ a une énergie inférieure à celle de la configuration [Ar] $3d^7\ 4s^0$. Ceci est normal puisque [Ar] $3d^5\ 4s^2$ correspond à l'état fondamental de l'atome de manganèse ; la configuration [Ar] $3d^7\ 4s^0$ correspond à un état excité de cet atome.

Pour s'entraîner : **ex. 11**

6.3.3. Énergie d'ionisation

Rappelons la définition donnée au *paragraphe* 5.1. du *chapitre* 1.

L'énergie de première ionisation E_{i1} d'un atome est l'énergie *minimale* à fournir pour arracher un électron à l'atome gazeux, à l'état fondamental.

Elle correspond au processus :



$$M(g) \longrightarrow M^+(g) + e^-(g) \qquad E_{i1} = E(M^+) - E(M)$$

Cette énergie peut être déterminée expérimentalement.
L'électron arraché est le moins lié à l'atome ; il appartient à la dernière sous-couche occupée dans l'état fondamental.

Dans le cas de l'atome d'hydrogène, ou d'un ion hydrogénoïde, l'énergie minimale à fournir pour arracher l'électron est égale à l'opposé de l'énergie de l'O.A. occupée par l'électron : il faut ainsi fournir 13,6 eV pour ioniser l'atome d'hydrogène à l'état fondamental.

Dans les atomes polyélectroniques, le problème est plus complexe car les électrons restant dans l'ion peuvent se réarranger. E_{i1} dépend de deux facteurs :

- l'énergie de l'orbitale qu'occupait l'électron arraché ;
- la réorganisation électronique instantanée qui se produit dans le cation formé. Cette réorganisation provient de la diminution de la constante d'écran pour les électrons dont le nombre a diminué d'une unité.

Les règles de Slater permettent de calculer l'énergie d'ionisation d'un atome ou d'un ion en faisant la différence des énergies orbitalaires de l'entité finale et de l'entité initiale ; elles permettent également de déterminer la configuration la plus stable de l'ion qui se forme.

L'*application* 4 présente le calcul de l'énergie de première ionisation du silicium.

Il est possible de définir, et de mesurer, les énergies d'ionisation successives d'un atome. Ces énergies sont de plus en plus élevées, mais la croissance n'est pas régulière et reflète l'organisation en couches du cortège électronique de l'atome.

APPLICATION 4

Énergie de première ionisation du silicium

Déterminer l'énergie de première ionisation de l'atome de silicium (Z = 14) dans son état fondamental. Comparer à la valeur expérimentale 8,2 eV.

À l'état fondamental, la configuration électronique de l'atome de silicium est : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^2$.

Celle de l'état fondamental de l'ion Si^+ s'en déduit :

$$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^1$$

Ces deux entités ne diffèrent que par leurs électrons de valence : l'énergie d'ionisation peut donc être calculée en faisant la différence des énergies orbitalaires de leurs électrons ($3s$, $3p$).

• La charge effective ressentie par ces électrons dans l'atome de silicium a été calculée à l'*application* 2 :

$$Z^*_{3s} = Z^*_{3p} = 14 - 9{,}85 = 4{,}15$$

d'où : $\varepsilon_{3s} = \varepsilon_{3p} = -13{,}6 \times \left(\dfrac{4{,}15}{3}\right)^2 = -26{,}02$ eV

• Dans l'ion Si^+ :
$\sigma_{3s} = \sigma_{3p} = (2 \times 1) + (8 \times 0{,}85) + (2 \times 0{,}35) = 9{,}50$;
$Z^*_{3s} = Z^*_{3p} = 14 - 9{,}50 = 4{,}50$;

d'où : $\varepsilon_{3s} = \varepsilon_{3p} = -13{,}6 \times \left(\dfrac{4{,}50}{3}\right)^2 = -30{,}6$ eV

• $E_{i1} = E(Si^+) - E(Si) = 3 \times (-30{,}60) - 4 \times (-26{,}02)$

$$E_{i1} = 12{,}3 \text{ eV}$$

L'écart relatif avec la valeur expérimentale est énorme : (12,3 – 8,2) / 8,2 ≈ 50 % !

Le modèle de Slater est trop simple pour donner des résultats quantitatifs. En particulier, l'hypothèse selon laquelle $\varepsilon_{3s} = \varepsilon_{3p}$ n'est pas conforme à l'expérience.

***Pour s'entraîner :* ex. 12 et 13**

Le cas des éléments du bloc *d* est intéressant :

Alors que les dernières orbitales occupées dans l'atome sont, conformément à la règle de Klechkowski, les O.A. $(n-1)d$, la formation des cations correspondants correspond toujours au départ des électrons de l'O.A. *ns*.

Cette particularité peut être retrouvée à partir des énergies orbitalaires.

APPLICATION 5

Ionisation du fer

Comparer l'énergie orbitalaire de l'ion fer (II) *dans la configuration :*

$$[Ar]\ 3d^6\ 4s^0$$

avec celle de la configuration :

$$[Ar]\ 3d^4\ 4s^2$$

Les deux configurations proposées ne diffèrent que par la répartition des électrons dans les O.A. 3*d* et 4*s*.

Calculons les énergies orbitalaires correspondantes.

■ $[Ar]\ 3d^4\ 4s^2$

• $\sigma_{4s} = (2) + (8) + (12 \times 0{,}85) + 0{,}35 = 20{,}55$
$Z^*_{4s} = 26 - 20{,}55 = 5{,}45$; $n^* = 3{,}7$;

d'où : $\varepsilon_{4s} = -13{,}6 \times \left(\dfrac{5{,}45}{3{,}7}\right)^2 = -29{,}51$ eV

• $\sigma_{3d} = 18 + 3 \times 0{,}35 = 19{,}05$
$Z^*_{3d} = 26 - 19{,}05 = 6{,}95$;

d'où : $\varepsilon_{3d} = -13{,}6 \times \left(\dfrac{6{,}95}{3}\right)^2 = -72{,}99$ eV

L'énergie orbitalaire des électrons 3*d* et 4*s* est alors :

$$2 \cdot \varepsilon_{4s} + 4 \cdot \varepsilon_{3d} = -351{,}0 \text{ eV}$$

■ $[Ar]\ 3d^6\ 4s^0$

$\sigma_{3d} = 18 + 5 \times 0{,}35 = 19{,}75$;

$Z^*_{3d} = 26 - 19{,}75 = 6{,}25$;

d'où : $\varepsilon_{3d} = -13{,}6 \times \left(\dfrac{6{,}25}{3}\right)^2 = -59{,}03$ eV

L'énergie orbitalaire des électrons 3*d* et 4*s* est alors :

$$6 \cdot \varepsilon_{3d} = -354{,}2 \text{ eV}$$

Le calcul permet de retrouver le fait expérimental suivant : lors de l'ionisation des éléments du bloc *d*, les électrons les plus faciles à arracher sont les électrons *ns* et non les électrons $(n-1)d$ (*cf.* § 3.7 page 13).

6.4 • Rayon atomique

6.4.1. Rayon d'une orbitale

6.4.1.1. Définition

La probabilité d$P(r)$ de trouver l'électron à la distance r du noyau, entre deux sphères concentriques de rayons infiniment voisins r et r + dr est donnée par (*cf.* § 3.5., *formule* **(9.10)**) :

$$\mathrm{d}P(r) = \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} R^2(r)\,.\,Y^2(\theta,\varphi)\,.\,r^2\,.\,\mathrm{d}r\,.\,\sin\theta\,.\,\mathrm{d}\theta\,.\,\mathrm{d}\varphi = R^2(r)\,.\,r^2\,.\,\mathrm{d}r$$

La quantité d$P(r)$ / dr, homogène à une densité de probabilité par unité de longueur, est la densité *radiale* de probabilité, notée $D_r(r)$.

$$\frac{\mathrm{d}P(r)}{\mathrm{d}r} = D_r(r) = R^2(r)\,.\,r^2$$

Par convention, le rayon ρ d'une orbitale est la plus grande valeur finie de r pour laquelle la densité radiale de probabilité, $D_r(r)$, est maximale. On a alors :

$$\left(\frac{\mathrm{d}D_r(r)}{\mathrm{d}r}\right)_{r=\rho} = 0$$

6.4.1.2. Approximation de Slater

Slater a proposé une expression approchée de la partie radiale des fonctions monoélectroniques que l'on utilise pour calculer le rayon de l'orbitale, caractérisée par les nombres quantiques n et ℓ :

$$R_{n,\ell}(r) = A\,.\left(\frac{r}{a_0}\right)^{n-1}.\exp\left(\frac{-Z^*\,.\,r}{n\,.\,a_0}\right) \qquad \textbf{(9.14)}$$

où A est une constante de normation.

On en déduit (*cf. ex.* 20) l'expression du rayon de Slater de l'orbitale, $\rho(n, \ell)$:

Rayon de l'orbitale caractérisée par les nombres quantiques (n, ℓ) :

$$\rho(n,\ell) = \left(\frac{n^2}{Z^*(n,\ell)}\right).\,a_0\ , \qquad \text{avec } a_0 = 52{,}9 \text{ pm} \qquad \textbf{(9.15)}$$

$\rho(n, \ell)$ est d'autant plus petit que Z^* est grand et que n est petit. Dans un atome donné, le rayon des orbitales augmente lorsque l'on passe des orbitales internes aux orbitales externes, à la fois parce que n augmente et que Z^* diminue.
Pour le silicium, on a, par exemple :

O.A. 1s :	$n = 1$;	$Z^* = 13{,}7$:	$\rho_{1s} = 3{,}9$ pm
O.A. 2s et 2p :	$n = 2$;	$Z^* = 9{,}85$:	$\rho_{2s} = \rho_{2p} = 21{,}5$ pm
O.A. 3s et 3p :	$n = 3$;	$Z^* = 4{,}15$:	$\rho_{3s} = \rho_{3p} = 114{,}8$ pm

Ces résultats mettent en évidence un phénomène général :

Le rayon d'une orbitale de valence est beaucoup plus grand que celui des orbitales de cœur.

6.4.2. Rayon atomique, rayon ionique

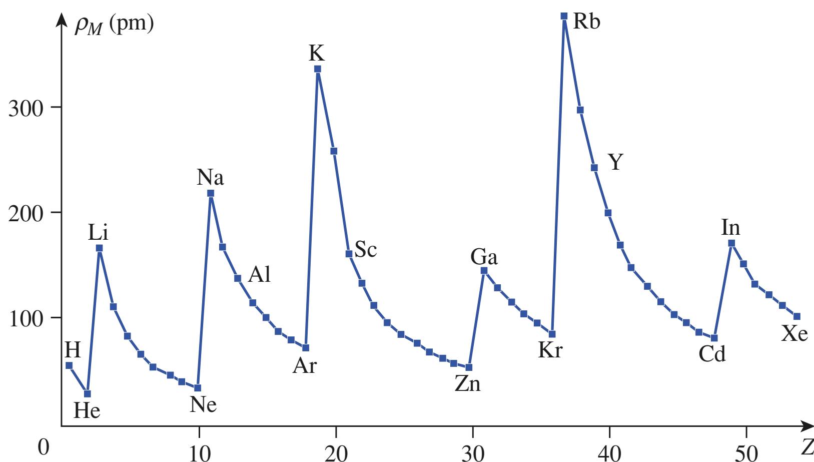
6.4.2.1. Définition

Par convention, le rayon ρ atomique d'un atome (ou le rayon ionique ρ d'un ion) est le rayon de ses orbitales de valence.

Ainsi défini, le rayon atomique représente la distance la plus probable entre le noyau et les électrons les plus externes.

Le *document* 37 indique comment varie le rayon atomique des atomes dont Z est inférieur à 50.

Doc. 37 Évolution du rayon atomique ρ_M des premiers éléments de la classification.



Pour s'entraîner : ex. 16 et 17

6.4.2.2. Interprétation des variations du rayon atomique (*)

Les variations pseudo-périodiques du rayon atomique, mises en évidence sur le *document* 37 peuvent être interprétées à partir de la formule de définition :

$$\rho(n, \ell) = \left(\frac{n^2}{Z^*(n, \ell)}\right) . a_0$$

■ Le long d'une période, n reste constant tandis que Z et donc Z^* augmentent.

La diminution régulière du rayon atomique sur une période est due à l'augmentation de la charge effective Z^* ressentie par les électrons de valence.

■ Quand on passe d'une période à l'autre, n augmente d'une unité tandis que Z^* diminue fortement puisque les facteurs d'écran des électrons internes augmentent brusquement.

La brusque augmentation du rayon atomique lors du changement de période est due essentiellement à la diminution de la charge effective Z^* ressentie par les électrons de valence.

(*) • Les variations du rayon ionique s'interprètent bien sûr de la même façon.
• Soit un atome M de rayon $\rho(M)$. Le cation M^+, obtenu par perte d'un électron par l'atome M, aura des électrons de valence moins écrantés que ceux de l'atome M d'où :

$$Z^*(M^+) > Z^*(M)$$

et $\boldsymbol{\rho(M^+) < \rho(M)}$.

L'anion M^-, obtenu par gain d'un électron par l'atome M, aura des électrons de valence plus écrantés que ceux de l'atome M d'où :

$$Z^*(M^-) < Z^*(M)$$

et $\boldsymbol{\rho(M^-) > \rho(M)}$.

CQFR

Mécanique quantique

• ***Fonction d'onde***

À une particule est associée une onde dont l'amplitude dépend des coordonnées d'espace et de temps de la particule, soit $\Psi(x, y, z, t)$. Ψ est appelée **fonction d'onde** de la particule.

• ***Probabilité de présence***

La probabilité $d^3P(M)$ de trouver la particule dans le volume élémentaire $d^3\tau(M)$ centré sur M, est :

$$d^3P = \Psi^2(x, y, z) \cdot d^3\tau(M).$$

Ψ^2 représente la **densité de probabilité de présence** de la particule au voisinage de M, $D(M)$.

Ψ doit vérifier la « condition de normation » : $\iiint_{\text{espace}} \Psi^2 \cdot d^3\tau = 1$.

Pour un système stationnaire, la densité de probabilité de présence est indépendante du temps.

Systèmes hydrogénoïdes

• ***Fonctions d'onde de l'atome d'hydrogène***

Une fonction d'onde, Ψ, solution de l'équation de Schrödinger (équation fondamentale de la Mécanique Quantique) est appelée **fonction propre**. Les *fonctions propres* décrivant l'électron de l'atome d'hydrogène et fonctions des seules coordonnées d'espace, sont aussi appelées **orbitales atomiques** (en abréviation O.A.).

Ψ dépend de trois nombres quantiques n, ℓ, m_ℓ qui la déterminent parfaitement :

$$\Psi_{n,\ell,m_\ell}(r, \theta, \varphi) = R_{n,\ell}(r) \cdot \Theta_{\ell,|m_\ell|}(\theta) \cdot \Phi_{m_\ell}(\varphi) = R_{n,\ell,}(r) \cdot Y_{\ell,m_\ell}(\theta, \varphi)$$

• n, nombre quantique principal est un entier strictement positif : $n \in (1, 2, 3...)$.

• ℓ, nombre quantique azimutal est un entier positif ou nul, strictement inférieur à n : $\ell \in (0, \ldots, (n-1))$.

• m_ℓ nombre quantique magnétique est un entier relatif, compris entre $-\ell$ et $+\ell$.

Selon la valeur de ℓ, l'O.A. est désigné par une lettre différente :

ℓ	0	1	2	3
symbole de l'O.A.	*s*	*p*	*d*	*f*

• ***Énergies propres de l'atome d'hydrogène***

L'énergie propre E_n de l'atome d'hydrogène dans l'état correspondant à la fonction propre $\Psi_{n,\ell,m}$ est :

$$\mathbf{E_n = \frac{-13{,}60}{n^2}\ (eV)}$$

Le nombre quantique principal n quantifie l'énergie de l'atome d'hydrogène. Il existe une infinité de niveaux d'énergie correspondants à des états liés du système formé par le noyau et l'électron.

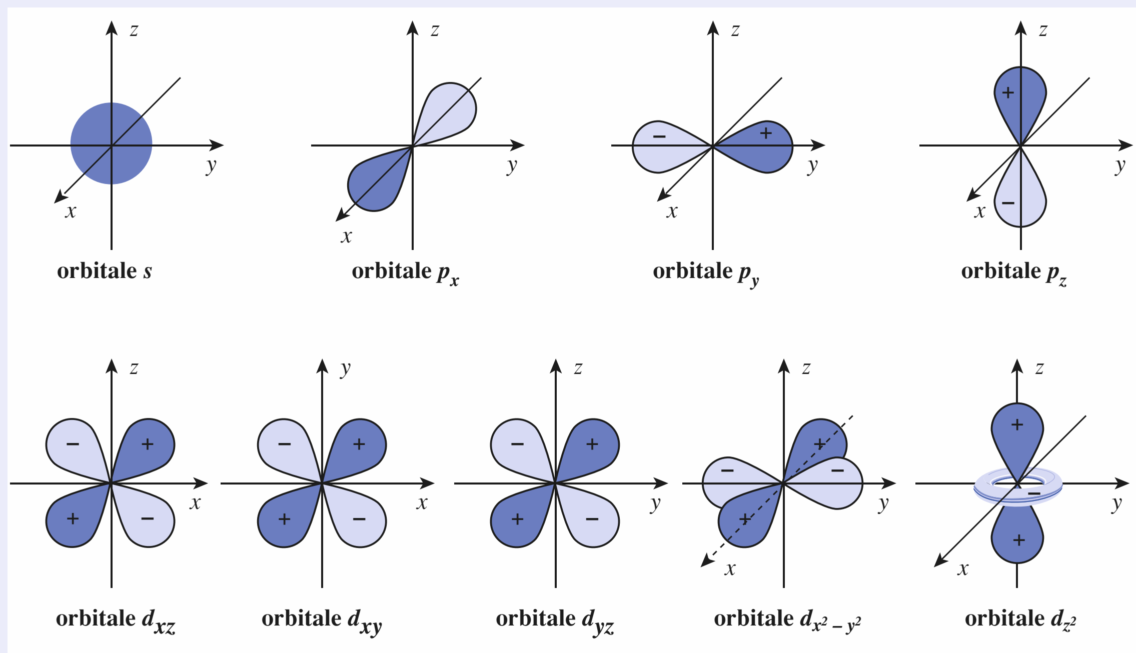
Pour l'atome d'hydrogène, une valeur du nombre quantique principal n correspond à n^2 fonctions orbitales différentes, mais de même énergie E_n. Dans l'atome d'hydrogène, les états d'énergie E_n sont n^2 fois dégénérés.

• ***Propriétés de symétrie des O.A.***

• Les O.A. de type *s* possèdent la symétrie sphérique.

• Les O.A. de type *p* possèdent la symétrie cylindrique autour de chacun des axes de coordonnées et admettent un plan d'antisymétrie passant le centre et orthogonal à l'axe de révolution. La densité de probabilité est maximum le long de l'axe de révolution correspondant.

• Les O.A. de type d admettent O comme centre de symétrie. Les O.A. $3d_{xy}$, d_{zx} et d_{yz} ont une densité de probabilité maximum le long des bissectrices principales des plans correspondants ; pour l'orbitale $d_{x^2-y^2}$, ce maximum est situé le long des axes Ox et Oy. Pour l'orbitale dz^2 ce maximum est situé le long de l'axe des z.



Représentation habituelle des orbitales atomiques s, p et d. Les régions où la fonction d'onde est positive sont en bleu foncé.

• ***Systèmes hydrogénoïdes***

Les systèmes hydrogénoïdes sont constitués par un noyau de charge $+ Z.e$ et un seul électron. Leurs fonctions propres $\Psi(r, \theta, \varphi)$ se déduisent des orbitales de l'atome d'hydrogène à condition de remplacer a_0 par a_0 /Z.

Les valeurs propres de l'énergie sont multipliées par Z^2. Pour une même valeur de n, l'électron d'un ion hydrogénoïde est plus fortement lié au noyau que celui de l'atome d'hydrogène ; l'extension spatiale des ions hydrogénoïdes est donc plus faible que celle de l'atome d'hydrogène.

Atomes et ions polyélectroniques

• Dans l'approximation monoélectronique, la fonction d'onde d'un ensemble de particules est assimilée au produit de fonctions d'onde ne décrivant chacune qu'une seule particule. L'effet d'écran traduit la répulsion interélectronique qui, en moyenne, diminue l'attraction du noyau sur les électrons.

• Dans le cadre de l'approximation monoélectronique avec effet d'écran, les fonctions monoélectroniques χ sont de même type que les orbitales de l'atome d'hydrogène.

• La partie angulaire $Y_{\ell, m_\ell}(\theta, \varphi)$ est identique à celle déterminée pour l'atome d'hydrogène et dépend de deux nombres quantiques ℓ et m_ℓ. Les orbitales χ ont donc les mêmes propriétés de symétrie que les O.A. de l'atome d'hydrogène.

• La partie radiale $R_{n,\ell}(r)$ est modifiée par rapport à l'atome d'hydrogène de façon à tenir compte de l'effet d'écran. $R_{n,\ell}(r)$ dépend des nombres quantiques n et ℓ.

L'énergie d'une fonction monoélectronique dépend de n et de ℓ. Il y a levée partielle de la dégénérescence des états énergétiques de l'atome : seules les O.A. ayant les mêmes valeurs de n et de ℓ restent dégénérées.

• Les particules possèdent un **moment cinétique intrinsèque** ou **moment de spin** $\vec{S}$.

Seules la norme et une composante de ce vecteur peuvent être connues et chacune de ces grandeurs est quantifiée.

$$\|\vec{S}\| = \sqrt{s\,.\,(s+1)}\,.\,\hbar$$

$$\overline{S_z} = m_s\,.\,\hbar \text{ avec } m_s \text{ variant par saut d'une unité entre } -s \text{ et } +s$$

• s, appelé **nombre quantique de spin**, est déterminé par la nature de la particule considérée : s peut être entier ou demi-entier, positif ou nul.

• m_s est appelé **nombre quantique magnétique de spin** et varie, par saut d'une unité, entre $-s$ et $+s$. m_s détermine l'orientation du vecteur par rapport à l'axe des z.

L'électron a un spin s égal à + 1/2 ; m_s ne peut donc prendre que deux valeurs + 1/2 et – 1/2.

• Une fonction d'onde décrivant l'état d'un électron par ses coordonnées d'espace et son spin est appelée une **spin-orbitale** ; une **spin-orbitale** est parfaitement spécifiée par la donnée du quadruplet (n, ℓ, m_ℓ, m_s).

• ***Principe d'exclusion de Pauli***

Deux électrons d'un même système (atome, molécule, cristal...) ne peuvent être décrits par la même *spin-orbitale*.

Deux électrons d'un même atome ne peuvent avoir leur quatre nombres quantiques identiques : n, ℓ, m_ℓ *et* m_s.

Conséquence : Il y a donc au plus deux électrons par orbitale, avec des spins opposés ($m_s = +1/2$, $m_s = -1/2$).

Rayon d'une orbitale ; rayon d'un atome

• La quantité $R^2(r)\,.\,r^2$ homogène à une densité de probabilité par unité de longueur est la densité *radiale* de probabilité, notée $D_r(r)$.

$$D_r(r) = R^2(r)\,.\,r^2$$

• Le rayon d'une O.A. est défini comme la plus grande valeur de r qui rend la densité *radiale* de probabilité $D_r(r)$ maximale.

Dans le cadre de l'approximation de Slater, il est donné par :

$$\rho(n, \ell) = \left(\frac{n^2}{Z^*(n, \ell)}\right).a_0 \quad \text{avec } a_0 = 52{,}9 \text{ pm}$$

• Par convention, le rayon ρ atomique d'un atome (ou le rayon ionique ρ d'un ion) est le rayon de ses orbitales de valence.

Données :
constante de Boltzmann : $k_B = 1{,}38 \,.\, 10^{-23}$ J . K^{-1} ;
constante de Planck : $h = 6{,}63 \,.\, 10^{-34}$ J . s ;
constante réduite de Planck : $\hbar = h / 2\pi \approx 1{,}05 \,.\, 10^{-34}$ J . s ;
constante d'Avogagro : $\mathcal{N}_A = 6{,}02 \,.\, 10^{23}$ mol^{-1} ;
masse de l'électron : $m_e = 9{,}1 \,.\, 10^{-31}$ kg ;
charge de l'électron $-e$: $e = 1{,}6 \,.\, 10^{-19}$ C ;
célérité de la lumière : $c = 3{,}0 \,.\, 10^{8}$ m . s^{-1} ;
perméabilité du vide : $\mu_0 = 4\,\pi \,.\, 10^{-7}$ H . m^{-1} ;
rayon de Bohr, a_0 : $a_0 = \dfrac{\varepsilon_0 \,.\, h^2}{\pi \,.\, m_e \,.\, e^2} = 52{,}9$ pm.

Applications directes du cours

1 Qu'est-ce qui est quantique ?

Évaluer l'« action » caractéristique des systèmes suivants, et par comparaison avec h, conclure.
• Une antenne de radio émettant une puissance de 5 kW sur 100 MHz.
• Un atome de sodium a une énergie d'ionisation de 5,1 eV ; son spectre d'émission comporte des raies dans le jaune ($\lambda \approx 590$ nm).

2 Niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène

1 • L'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène, à partir de son état fondamental, est de 13,6 eV. Quelle est la radiation de plus courte longueur d'onde que peut émettre l'atome d'hydrogène ?

2 • Donner l'expression de l'énergie caractérisant les différents états stationnaires de l'atome d'hydrogène en fonction du nombre quantique principal n. Calculer l'énergie du niveau caractérisé par $n = 4$. Quelle est la longueur d'onde des radiations qui peuvent être émises lorsque l'atome se désexcite à partir de ce niveau ?

3 État excité 3*d*

On considère l'atome d'hydrogène dans l'état excité 3d.

1 • Quelles sont les transitions d'émission possibles ? Les représenter sur un schéma.

2 • Calculer les longueurs d'onde des photons correspondant à ces transitions.

3 • Quelle est l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène dans cet état excité (en eV et en kJ . mol^{-1}) ?

4 Désexcitation

1 • Des atomes d'hydrogène initialement à l'état fondamental, sont excités par un rayonnement U.V. de longueur d'onde 97,35 nm. Quel est le nombre quantique principal de l'état ainsi obtenu ?

2 • Quelles sont les longueurs d'onde des différentes radiations que peuvent émettre les atomes lorsqu'ils se désexcitent ?

5 Ion hydrogénoïde

1 • Rappeler la définition d'un ion hydrogénoïde.

2 • Les valeurs de l'énergie propre de ces systèmes satisfont à la relation : $E_n = -E_i / n^2$, où n est un entier strictement positif. Que représente E_i ?

3 • Les ions Be^+ et Li^{2+} sont-ils des systèmes hydrogénoïdes ?

4 • Les énergies d'ionisation de He^+ et Li^{2+} sont respectivement 54,4 eV et 122 eV. Peut-on trouver une relation simple entre leur nombre de charges, leur énergie d'ionisation et celle de l'atome d'hydrogène ?

5 • Calculer la valeur de l'énergie propre des quatre premiers niveaux de ces atomes. Les comparer à ceux de l'atome d'hydrogène. Pourquoi peut-on dire que l'électron devient de plus en plus lié à mesure que Z augmente ?

6 Surfaces nodales

1 • Rappeler la définition d'une surface nodale.

2 • Déterminer les surfaces nodales de l'O.A. 3s.

Données :

$$3s = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{9\sqrt{3}} \cdot \left(6 - \frac{4r}{a_0} + \frac{4r^2}{9a_0^2}\right) \cdot e^{-\frac{r}{3a_0}} \cdot \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

7 *Éléments de symétrie de l'O.A. 3$d_{x^2-y^2}$

1 • Déterminer les éléments de symétrie de l'O.A. 3$d_{x^2-y^2}$; quels sont ses plans de symétrie ? quels sont ses plans d'antisymétrie ?

2 • On considère les plans d'équations respectives : $x = 0$; $y = 0$; $z = 0$; $x = y$; $x = -y$.
Déterminer le signe de l'O.A. 3$d_{x^2-y^2}$ dans les 16 portions d'espace qu'ils délimitent.

3 • Dans quelles directions la densité de probabilité est-elle maximale ?

Données :

$$3d_{x^2-y^2} = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} . \frac{1}{9\sqrt{30}} . \frac{4r^2}{9a_0^2} . \mathrm{e}^{-\frac{r}{3a_0}} . \sqrt{\frac{15}{16\pi}} . \sin^2\theta . \cos 2\varphi$$
$$= \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} . \frac{1}{9\sqrt{30}} . \frac{4r^2}{9a_0^2} . \mathrm{e}^{-\frac{r}{3a_0}} . \sqrt{\frac{15}{16\pi}} . \frac{x^2-y^2}{r^2}$$

8 Éléments de symétrie d'une O.A. 3*d*

Soit l'O.A. $3d$ dont l'expression suit :

$$3d = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} . \frac{1}{9\sqrt{30}} . \frac{4r^2}{9a_0^2} . \mathrm{e}^{-\frac{r}{3a_0}} . \sqrt{\frac{15}{16\pi}} . \sin 2\theta . \cos\varphi$$
$$= \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} . \frac{1}{9\sqrt{30}} . \frac{4r^2}{9a_0^2} . \mathrm{e}^{-\frac{r}{3a_0}} . \sqrt{\frac{15}{4\pi}} . \frac{x . z}{r^2}$$

1 • Quels sont ses plans de symétrie ? Quels sont ses plans d'antisymétrie ?

2 • On considère les plans d'équations respectives : $x = 0$; $y = 0$; $z = 0$; $x = z$; $x = -z$.
Déterminer le signe de l'O.A. $3d$ dans les 16 portions d'espace qu'ils délimitent.

3 • Dans quelles directions la densité de probabilité est-elle maximale ?

9 Règles d'établissement de la configuration électronique

On propose différentes configurations électroniques pour l'atome de nickel ($Z = 28$) :

a. $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^0$;
b. $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^8\ 3d^6\ 4s^2$;
c. $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^8\ 4s^2$;
d. $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^6\ 4s^2\ 4p^2$.

Parmi ces configurations :

1 • Quelle est celle qui ne respecte pas le principe de Pauli ?

2 • Quelle est celle qui représente l'atome de nickel à l'état fondamental ? Préciser, si nécessaire, le nombre d'électrons célibataires.

3 • Quelle est celle qui ne comporte aucun électron célibataire ?

4 • Classer, par ordre d'énergie croissante, les différentes configurations.

On utilisera, pour le calcul des constantes d'écran, les valeurs figurant dans le cours (*cf.* § 6.2., page 281).

10 *Charge effective et effet d'écran

1 • Déterminer la configuration de l'atome de soufre ($Z = 16$) à l'état fondamental.

2 • Calculer les constantes d'écran des différents électrons de l'atome de soufre et les charges effectives correspondantes.

11 Vérification de la règle de Klechkowski

1 • Comparer, pour l'atome de calcium ($Z = 20$), les énergies orbitalaires des configurations [Ar] $4s^2$ et [Ar] $3d^2$. Commenter.

2 • Montrer que ces deux configurations diffèrent par leur propriétés magnétiques.

12 *Énergie d'ionisation

1 • Déterminer la configuration électronique de l'atome de baryum ($Z = 56$) à l'état fondamental.

2 • Écrire cette configuration en faisant apparaître les électrons de cœur et de valence.

3 • Calculer les constantes d'écran des électrons de valence et les charges effectives correspondantes.

4 • Déterminer l'énergie orbitalaire des électrons de valence et en déduire l'énergie de l'ionisation qui fournit l'ion Ba^{2+} à partir de l'atome Ba.

13 **Énergies d'ionisation

1 • Déterminer la configuration des atomes de sodium ($Z = 11$) et de magnésium ($Z = 12$) à l'état fondamental.

2 • Écrire cette configuration en faisant apparaître les électrons de cœur et de valence.

3 • Calculer les constantes d'écran des électrons de valence et les charges effectives correspondantes.

4 • Déterminer l'énergie orbitalaire des électrons de valence.

5 • Déduire, de ces résultats, les énergies de première et de seconde ionisation de ces deux atomes. Comparer les valeurs obtenues et interpréter les différences observées.

14 **Éléments de transition

1 • Établir la configuration électronique de l'atome de vanadium ($Z = 23$) dans son état fondamental.

2 • Comparer son énergie orbitalaire avec celle de la configuration suivante :

$$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^5$$

3 • Montrer que l'on peut distinguer ces deux configurations en considérant les propriétés magnétiques de l'atome de vanadium.

15 **Ions des éléments de transition

1 • Établir la configuration électronique de l'atome de cobalt ($Z = 27$) dans son état fondamental.

2 • Le cobalt peut donner un ion cobalt (II) en perdant deux de ses électrons de valence.
Comparer l'énergie orbitalaire des deux types d'ions Co^{2+} les plus faciles à obtenir.
Quel est le plus stable ?

3 • Utiliser le résultat de la question **2)** pour déterminer l'énergie d'ionisation du cobalt en cobalt (II).

4 • Le cobalt peut également donner des ions cobalt (III). Comparer l'énergie d'ionisation du cobalt (II) et celle du cobalt (III).

16 Rayon des O.A.

1 • Étudier la densité radiale de probabilité de présence correspondant aux O.A. $2s$ et $2p$.

2 • En déduire le rayon de ces O.A.

Données :

$$2s = R_{2,0} = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{2\sqrt{2}} \cdot \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) \cdot e^{-\frac{r}{2a_0}}$$

$$2p = R_{2,1} = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{2\sqrt{6}} \cdot \frac{r}{a_0} \cdot e^{-\frac{r}{2a_0}}$$

17 Rayons des orbitales

1 • Donner la configuration électronique de bore ($Z = 5$) dans l'état fondamental.

2 • Calculer le rayon des différentes O.A. occupées de cet atome. On se reportera au cours pour les formules nécessaires.

18 Anions halogènures

On donne les numéros atomiques $Z(\text{I}) = 53$ et $Z(\text{Br}) = 35$, le tableau des constantes d'écran et les valeurs du nombre quantique principal n^* apparaissant dans l'approximation de Slater.

n	1	2	3	4	5
n^*	1,0	2,0	3,0	3,7	4,0

1 • Donner la configuration électronique des ions iodure I^- et bromure Br^- en faisant apparaître les électrons dans un diagramme énergétique.

2 • On rappelle que l'approximation de Slater fait apparaître des groupes d'électrons ayant la même constante d'écran. On notera ces groupes de Slater comme suit :
I : $1s$; II : ($2s$, $2p$) ; III : ($3s$, $3p$) ; IV : $3d$; V : ($4s$, $4p$) ; VI : $4d$; VII : ($5s$, $5p$).
Déterminer pour chaque ion le nombre de charge effectif Z^* associé au dernier groupe de Slater occupé par les électrons.

3 • Une formule approchée du rayon d'un ion est $r_{\text{ion}} = \dfrac{n^{*2}}{Z^*} a_0$ où $a_0 = 53$ pm est le rayon de Bohr et où n^* et Z^* sont relatifs au dernier groupe de Slater occupé. Déterminer $r\,(\text{I}^-)$ et $r\,(\text{Br}^-)$.

4 • Comparer aux valeurs expérimentales :

$$r_{\text{exp}}\,(\text{I}^-) = 216 \text{ pm et } r_{\text{exp}}\,(\text{Br}^-) = 195 \text{ pm.}$$

Que dire de l'approximation de Slater ?

Utilisation des acquis

19 Configuration électronique du tungstène

Le tungstène a pour numéro atomique $Z = 74$; son nombre de masse est $A = 184$.

1 • Quelle est la composition de l'atome de tungstène ?

2 • Donner le nom des nombres quantiques n, ℓ, m_ℓ et m_s et préciser les grandeurs physiques qu'ils quantifient.

3 • Les orbitales atomiques (ou sous-couches) sont désignées par les lettres s , p , d et f. À quoi correspondent ces lettres ?

4 • Rappeler la règle de Klechkowski.

5 • Celle-ci s'applique sans anomalie au tungstène : écrire la configuration électronique du tungstène dans son état fondamental. À quel groupe appartient-il ?

(D'après Concours Mines, Ponts.)

20 Rayon d'une O.A.

Slater a proposé une expression approchée de la partie radiale des fonctions monoélectroniques :

$$R_{n,\,\ell}(r) = A \cdot \left(\frac{r}{a_0}\right)^{n-1} \cdot \exp\left(\frac{-Z^* \cdot r}{n \cdot a_0}\right)$$

où A est une constante de normation.
En utilisant la définition du rayon ρ d'une O.A., donner son expression en fonction de Z^*, n et a_0.

Rappel :
$D_r(r) = R^2(r) \cdot r^2$; $\left(\frac{\mathrm{d}D_r(r)}{\mathrm{d}r}\right)_{r=\rho} = 0$.

21 Affinité électronique de l'hydrogène

1 • Définir l'affinité A.E. de l'hydrogène en écrivant la réaction associée.

2 • Sachant que la constante d'écran de la sous-couche 1*s* est $\sigma_{1s} = 0{,}30$, calculer A.E. en eV.

3 • Les tables de données chimiques nous donnent : A.E. = 70 kJ . mol^{-1} > 0. Comment expliquer cette valeur *très surprenante* par rapport au résultat du **2**).

4 • Cette affinité faible, mais positive, limite l'existence des ions hydrures aux éléments les plus électropositifs. À quelle famille appartiennent ces derniers ?

22 Propriétés des éléments O et S

1 • a. Rappeler la règle de Hund.

b. Donner la configuration électronique de l'atome d'oxygène et de l'atome de soufre.

c. Positionner ces deux éléments dans la classification périodique.

d. Comparer leur électronégativité.

2 • Comparer qualitativement les rayons atomiques de l'oxygène et du soufre.

3 • a. Définir la charge effective Z^* d'un noyau, vue par un électron de valence.

b. Donner l'expression du rayon atomique ρ d'un élément en fonction du nombre quantique principal n, de Z^* et du rayon de Bohr a_0.

c. En rappelant l'expression de l'énergie électrostatique de deux charges en interaction (énergie coulombienne), montrer que l'énergie électrostatique E d'un électron périphérique à une distance ρ du noyau est proportionnelle à $(Z^*)^2$.

On admet ensuite que l'énergie totale E_{tot} de l'électron (énergie orbitalaire) est alors égale à $E/2$. Donner l'expression de E_{tot}, en fonction de n, Z^* et de a_0.

d. Calculer les charges effectives Z^* pour l'oxygène et le soufre.

e. À l'aide de **c)** et **d)**, évaluer le rapport des énergies de première ionisation des deux éléments ; comparer avec les données expérimentales.

Données :
On rappelle que pour un électron occupant une orbitale *ns ou np* l'écrantage σ dû à un électron d'une couche est :
- $\sigma = 1$ si $n' < n - 1$;
- $\sigma = 0{,}85$ si $n' = n - 1$;
- $\sigma = 0{,}35$ si $n' = n$.

On donne les grandeurs approchées utiles pour l'ensemble du problème :

élément	numéro atomique	masse molaire (g.mol^{-1})	énergie de première ionisation (eV)
O	8	16,0	13,6
S	16	32,0	10,4

23 *Excitation thermique des atomes d'hydrogène

On considère un ensemble de N atomes d'hydrogène à la température T. Ils sont répartis dans les différents états d'énergie $E_n = -13{,}6 / n^2$ (eV). On peut admettre que cette répartition est régie par la statistique de Boltzmann.
Soit E_p et E_q, deux niveaux d'énergie, et N_p et N_q, le nombre d'atomes se trouvant dans ces états :

$$N_q / N_p = \exp((E_p - E_q) / k_B \cdot T)$$

où T est la température absolue et k_B la *constante de Boltzmann.*

1 • Calculer, à 300 K, le rapport N_2 / N_1 des populations des deux premiers niveaux d'énergie.

2 • Que devient ce rapport à 2 . 10^3 K ?

3 • À quelle température ce rapport serait-il de 10^{-5} ?

4 • Est-il envisageable d'obtenir des atomes d'hydrogène excités en élevant la température ?

Donnée : Constante de Boltzmann : $k_B = 1{,}38 \cdot 10^{-23}$ J.K^{-1}.

24 *Excitation par choc

Les niveaux d'énergie quantifiés de l'atome d'hydrogène sont donnés par la relation :

$$E_n = -13{,}6 / n^2 \text{ (eV)}$$

n étant un nombre entier.

1 • Quelle est l'énergie d'ionisation d'un atome d'hydrogène ?

2 • Quelle est l'énergie cinétique minimale d'un électron capable de provoquer, par choc, l'excitation d'un atome d'hydrogène de son niveau fondamental ($n = 1$) à son premier niveau excité ($n = 2$) ? Sous quelle tension minimale cet électron, initialement au repos, a-t-il été accéléré ?

3 • L'atome d'hydrogène précédemment excité revient à l'état fondamental ($n = 1$) avec émission d'un photon. Quelle est sa longueur d'onde ?

25 **Probabilité de présence

1 • Rappeler la définition de la densité radiale de probabilité $D_r(r)$.

2 • Montrer que, si l'on dispose de la courbe donnant $D_{r(r)}$, la probabilité $P(R_1, R_2)$ de trouver l'électron entre deux sphères concentriques, centrées sur le noyau, de rayon respectif R_1 et R_2, a une interprétation graphique simple.

3 • En utilisant l'expression établie dans le cours de $D_r(r)$ pour l'O.A. 1*s*, exprimer $P(R_1, R_2)$ par une intégrale.

4) Calculer numériquement, grâce à une calculatrice, $P(R_1, R_2)$ dans les deux cas suivants. **SOS**

a. $R_1 = 0{,}9\ a_0$; $R_2 = 1{,}1\ a_0$.

b. $R_1 = 0{,}5\ a_0$; $R_2 = 1{,}5\ a_0$.

SOS : *Pour cette résolution, on peut :*
– soit utiliser une calculatrice appropriée ou un micro-ordinateur ;
– soit utiliser le fait qu'une intégrale du type
$\int \exp(-t) \cdot t^2 \cdot \mathrm{d}t$ *se calcule en intégrant deux fois par partie. Cette méthode ne pourra être exploitée qu'une fois vu le cours de Mathématiques correspondant.*

26 **Équation de Schrödinger à une dimension

On considère une particule P de masse m, se déplaçant le long de l'axe des x. Son énergie potentielle $E_p(x)$ est nulle entre $x = -a/2$ et $x = +a/2$; elle est infinie à l'extérieur de cet intervalle.

L'équation de Schrödinger de ce système est donnée par :

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 \cdot m} \cdot \frac{\mathrm{d}^2\Psi}{\mathrm{d}x^2} = E \cdot \Psi$$

1 • Résoudre cette équation différentielle en utilisant comme conditions aux limites :

$$\Psi(-a/2) = \Psi(+a/2) = 0$$

Utiliser le fait que, $E_p(x)$ étant paire, il doit en être de même pour la densité de probabilité de présence de P, et donc que $\Psi(x)$ doit être une fonction paire ou impaire de x. **SOS**

2 • Normer les fonctions obtenues.

3 • Montrer que l'énergie totale de P, E, est quantifiée. Établir le diagramme énergétique correspondant.

4 • *A.N. :* Calculer les énergies accessibles à P dans les deux cas suivants :
- P est un électron ($m = 9{,}1 \cdot 10^{-31}$ kg) ; $a = 500$ pm ;
- P est une molécule de diazote (M(N) = 14 g$\cdot$mol^{-1}) ; $a = 1$ µm.

SOS : *Les solutions générales d'une équation du type* $y'' + \alpha^2 \cdot y = 0$ *sont de la forme :*

$$y = A \cos(\alpha \cdot x) + B \sin(\alpha \cdot x).$$

27 **Spectre continu

Certaines étoiles présentent des spectres continus d'émission pour l'atome d'hydrogène. Ce phénomène est dû à la capture, par des ions H^+, des électrons libres qui se trouvent dans ce milieu.
Les électrons sont animés d'une vitesse v pouvant avoir toutes les valeurs possibles à partir de $v = 0$, v restant petite devant c, célérité de la lumière dans le vide. L'énergie initiale du système (ion H^+, électron) est égale à $E_\infty + K$, où K représente l'énergie cinétique de l'électron avant sa capture et $E_\infty = 0$, l'énergie de l'atome d'hydrogène ionisé. Cette capture donne un atome d'hydrogène de niveau d'énergie quantifié E_n et s'accompagne de l'émission d'un photon de fréquence ν.

1 • Donner l'expression de la fréquence ν du photon émis en fonction de la vitesse de l'électron, lorsque celui-ci est capturé sur le niveau d'énergie caractérisé par $n = 2$.

2 • Cette fréquence est-elle quantifiée ? **SOS**

3 • Quelles sont ses valeurs limites ?

SOS : *Considérer l'éventuelle quantification des énergies mises en jeu.*

10 Structure électronique des molécules

OBJECTIFS

- Connaître le principe de construction des orbitales moléculaires (O.M.) par combinaison linéaire des orbitales atomiques (O.A.), en le limitant à l'interaction entre deux O.A.
- Connaître la notion de recouvrement de deux O.A.
- Savoir utiliser un diagramme des orbitales moléculaires pour comparer les propriétés des molécules diatomiques homonucléaires de la 2e période.
- Connaître les notions de « squelette sigma » et d'orbitales p et savoir classer les énergies associées.
- Savoir interpréter les spectres U.V.-visible en terme de transition entre deux niveaux d'énergie.

PRÉREQUIS

- Niveaux d'énergie associés aux O.A. *s*, *p*… (*cf. chap.* 1).
- Symétrie et représentation des orbitales *s* et *p* (*cf. chap.* 9).
- Approximation monoélectronique ou orbitalaire pour un atome polyélectronique (*cf. chap.* 9).
- Formule de Lewis (*cf. chap.* 2).

INTRODUCTION

Le modèle de Lewis, présenté au chapitre 2, a permis de donner une première description simple de la liaison covalente. La méthode de la mésomérie a permis d'élargir le domaine d'application de ce modèle. Cependant, ce modèle n'a pas permis d'expliquer certains faits expérimentaux comme le paramagnétisme des molécules de dioxygène et de dibore, l'absorption dans l'ultraviolet et/ou le visible des molécules…
Aussi, une nouvelle approche quantique de la liaison est envisagée.
La description des niveaux énergétiques électroniques des molécules et/ou des ions polyélectroniques constitue la généralisation de l'étude des niveaux d'énergie de l'atome polyélectronique effectuéeau chapitre 1 et au chapitre 9.
Ce chapitre présente un nouveau modèle de la liaison covalente qui décrit les électrons au moyen d'orbitales moléculaires résultant de Combinaisons Linéaires d'Orbitales Atomiques : la ***méthode C.L.O.A.***

I Les orbitales moléculaires

1.1 • De l'atome à la molécule

1.1.1. Analyse du problème

La description des niveaux énergétiques électroniques des molécules et/ou des ions polyélectroniques passe par l'analyse de toutes les interactions susceptibles d'y exister.

Les difficultés, déjà rencontrées pour la description des interactions qui lient les n électrons et l'unique noyau du système que constitue l'atome isolé, vont, non seulement persister ici, mais être amplifiées par le fait que l'espèce considérée comporte parfois un nombre N_a très élevé de noyaux atomiques. Par exemple :

• $N_a = 2$ seulement, dans la molécule de dihydrogène H_2 ;

• $N_a = 37$, dans l'ion triéthylènediaminenickel (II) $[Ni(NH_2CH_2CH_2NH_2)_3]^{2+}$.

Il en résulte que la description de l'énergie potentielle du système, uniquement fonction des interactions électron-électron E-E et électron-noyau E-N dans le cas d'un atome isolé, doit en outre faire intervenir, dans une molécule, des interactions noyau-noyau N-N. Le nombre d'interactions croît très rapidement. Déjà, pour la molécule de dihydrogène, avec deux noyaux et deux électrons, il faut considérer six interactions : 1 E-E , 4 E-N et 1 N-N.

Le traitement complet du problème par la Mécanique quantique, déjà délicat pour un atome, devient quasiment impossible, voire irréaliste, pour une molécule, le nombre de paramètres à considérer augmentant rapidement.

Il faut donc émettre des hypothèses simplificatrices. Dans quelques cas simples, elles permettent d'établir rapidement une expression approchée de la fonction d'onde ψ suffisante pour décrire correctement les propriétés de la molécule.

1.1.2. Approximations

La fonction d'onde ψ dépendant des coordonnées R_i des p noyaux et r_i des q électrons du système, tous les modèles utilisés reposent alors sur l'**extension** à l'échelle moléculaire **des approximations déjà utilisées au *chapitre* 9 pour décrire la fonction d'onde de l'atome isolé.**

■ Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer assimile chaque noyau à une charge positive immobile(*), de sorte que la fonction ψ est indépendante des coordonnées des noyaux. Les électrons se meuvent dans le champ créé par les noyaux immobiles. Le référentiel d'étude est lié aux noyaux.

$$\psi = \psi_{\text{noyaux}}(R_1, R_2 \ldots R_i, \ldots, R_p) \cdot \psi_{\text{électrons}}(r_1, r_2 \ldots r_i, \ldots, r_q)$$
$$= A \cdot \psi_{\text{électrons}}(r_1, r_2 \ldots r_i, \ldots, r_q)$$

(*) La masse des noyaux étant beaucoup plus importante que celle des électrons, les noyaux ont des mouvements beaucoup plus lents que les électrons. Cette approximation est valable dans le cas des molécules isolées.

■ Approximation de Slater

L'approximation de Slater, connue également sous le nom d'*approximation orbitalaire,* considère la fonction d'onde électronique globale ψ comme un

produit de fonctions monoélectroniques φ_i , dépendant chacune des coordonnées r_i d'un électron i donné :

$$\psi = A \,.\, \varphi_1(r_1) \,.\, \varphi_2(r_2) \ldots \varphi_i(r_i) \ldots \varphi_q(r_q)$$

Les fonctions φ_i sont appelées **orbitales moléculaires du système**. Ce sont des fonctions réelles.

1.1.3. Principe de la méthode C.L.O.A.

La méthode C.L.O.A.(*) repose sur une Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques. Elle considère chaque fonction d'onde moléculaire φ_i comme le résultat d'une combinaison linéaire des fonctions monoélectroniques χ_j des divers atomes de la molécule :

$$\varphi_i = \sum_j c_{ij} \cdot \chi_j$$

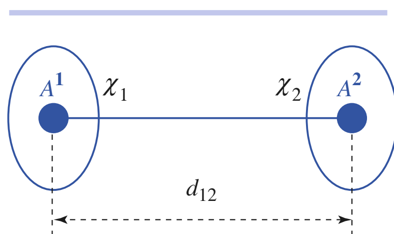
Les coefficients c_{ij} représentent la contribution respective des diverses orbitales χ_j à l'orbitale moléculaire φ_i . Ce sont nécessairement des nombres réels positifs, négatifs ou nuls.

(*) La méthode C.L.O.A., constitue la dénomination française d'une théorie plus connue des spécialistes sous le sigle L.C.A.O., issu de la terminologie anglaise : Linear Combination of Atomic Orbitals. Cette méthode a été établie, entre autres, par LENNARD JONES en 1929. Elle a été baptisée L.C.A.O. par MULLIKEN en 1935.

Cette méthode est basée sur le fait que, lorsqu'un électron se trouve au voisinage d'un des atomes de la molécule, l'orbitale moléculaire qui le décrit doit être presque identique à l'orbitale atomique de l'atome considéré.
Conformément aux instructions du programme, nous limiterons la description du principe de construction des orbitales moléculaires au cas de l'interaction entre deux orbitales atomiques.

1.2 • Interaction entre deux O.A. identiques

Soit l'interaction **entre deux orbitales atomiques identiques,** χ_1 et χ_2 , respectivement portées par deux atomes A^1 et A^2 , de même espèce, distants de d_{12} (*doc.* 1).
Par définition (*cf. chap.* 9), ces orbitales atomiques sont des fonctions réelles, ayant même représentation spatiale et même énergie (orbitales 1*s* ou 2*s* ou 2*p*...), mais elles sont centrées en deux points différents de l'espace.



Doc. 1 Interaction entre orbitales atomiques identiques χ_1 et χ_2 .

Nous supposerons, dans toute cette partie, que le système est constitué par un électron unique gravitant autour de deux noyaux de charge $+Z.e$, localisés en A^1 et A^2 . Ces conditions, qui rappellent celles d'un système hydrogénoïde, caractérisent l'ion diatomique $A_2^{(2Z-1)+}$. L'exemple le plus simple est celui de l'ion H_2^+ . Une orbitale moléculaire φ_i décrivant l'électron de ce système s'écrit alors :

$$\varphi_i = c_{i1} \cdot \chi_1 + c_{i2} \cdot \chi_2$$

1.2.1. Expression des orbitales moléculaires (O.M.)

Comme déjà indiqué lors de l'étude des orbitales de l'atome d'hydrogène, la densité de probabilité de présence D_i d'un électron décrit par cette orbitale est donnée, en un point quelconque de l'espace, par le carré de la fonction d'onde en ce point :

$$D_i = \varphi_i^2 = (c_{i1} \cdot \chi_1 + c_{i2} \cdot \chi_2)^2 = c_{i1}^2 \cdot \chi_1^2 + c_{i2}^2 \cdot \chi_2^2 + 2\, c_{i1} \cdot c_{i2} \cdot \chi_1 \cdot \chi_2$$

Le premier de ces termes ne prend une valeur importante qu'au voisinage de l'atome A^1 . Il en va de même pour le second en direction de A^2 .

L'intégrale $P_j = \iiint_{\text{espace}} c_{ij}^2 \cdot \chi_j^2 \cdot \mathrm{d}^3\tau$ représente alors la probabilité de trouver cet électron près de l'atome j (A^1 ou A^2).

Le troisième terme , $2\,c_{i1} \cdot c_{i2} \cdot \chi_1 \cdot \chi_2$, ne prend une valeur notable que lorsque χ_1 et χ_2 possèdent elles-mêmes des valeurs non négligeables ; ceci ne se produit qu'au voisinage immédiat du segment internucléaire $A^1 - A^2$.

De part la symétrie de la **molécule homonucléaire A_2**, les atomes A^1 et A^2 jouent des rôles identiques. Il en résulte que l'électron a la même probabilité de se retrouver au voisinage de chacun d'eux. D'où :

$$\iiint_{\text{espace}} c_{i1}^2 \cdot \chi_1^2 \cdot \mathrm{d}^3\tau = \iiint_{\text{espace}} c_{i2}^2 \cdot \chi_2^2 \cdot \mathrm{d}^3\tau$$

Comme, par construction, les fonctions atomiques χ_j sont normées ($\iiint_{\text{espace}} \chi_j^2 \cdot \mathrm{d}^3\tau = 1$), il en résulte que $c_{i1}^2 = c_{i2}^2$, ce qui implique deux solutions :

$c_{11} = c_{12}$ **ce coefficient sera noté N_+**
ou
$c_{21} = -\,c_{22}$ **le coefficient c_{21} sera noté N_-**

Les **coefficients** de χ_1 et χ_2 dans les O.M. sont donc soit **égaux**, soit **opposés**. Par conséquent, il n'y a que deux façons possibles d'associer deux O.A. pour obtenir deux O.M. Plus généralement :

Le nombre d'orbitales moléculaires décrivant la molécule est toujours égal au nombre d'orbitales atomiques qui interagissent.

Les deux O.M. sont alors de la forme :

$$\varphi_+ = N_+ \cdot (\chi_1 + \chi_2)$$
$$\varphi_- = N_- \cdot (\chi_1 - \chi_2)$$

Chacune d'elles doit respecter la condition de normation. Ainsi, pour φ_+ :

$$1 = \iiint_{\text{espace}} \varphi_+^2 \cdot \mathrm{d}^3\tau = \iiint (N_+ \cdot (\chi_1 + \chi_2)) \cdot (N_+ \cdot (\chi_1 + \chi_2)) \cdot \mathrm{d}^3\tau$$

$$= N_+^2 \left(\iiint \chi_1^2 \cdot \mathrm{d}^3\tau + \iiint \chi_2^2 \cdot \mathrm{d}^3\tau + 2 \iiint \chi_1 \cdot \chi_2 \cdot \mathrm{d}^3\tau \right)$$

L'intégrale du produit de deux O.A. χ_1 et χ_2 est appelée *intégrale de recouvrement* ; elle est notée S :

$$S = \iiint_{\text{espace}} \chi_1 \cdot \chi_2 \cdot \mathrm{d}^3\tau$$

Lorsqu'elle est nulle, les O.A. sont dites orthogonales.

Lorsqu'elle est égale à 1, les O.A. sont confondues (même centre : A^1 confondu avec A^2).

Ainsi : $0 \leqslant S < 1$

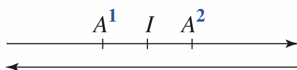
Il en résulte que : $1 = N_+^2 \cdot (1 + 1 + 2\,S)$

soit : $N_+ = \dfrac{1}{\sqrt{2\,(1+S)}}$

Un calcul analogue, effectué cette fois sur φ_- , conduit de même à :

$$N_- = \frac{1}{\sqrt{2\,(1-S)}}$$

(*) L'approximation qui consiste à négliger S devant l'unité est parfois préconisée pour simplifier l'écriture des expressions de φ_+ et de φ_-, le coefficient de normation des fonctions φ_+ et φ_- étant alors égal, dans les deux cas, à $\frac{1}{\sqrt{2}}$. Cette approximation est nettement injustifiée dans le cas de l'ion H_2^+ pour lequel $S = 0,586$ lorsque $d_{H-H}(H_2^+) = 2.a_o$. L'effet est moins important dans les autres édifices.



Doc. 2 I est le milieu du segment internucléaire.

(**) L'O.M. φ_+ est symétrique par rapport au centre I du segment A^1A^2 : l'indice g peut lui être attribué : φ_g (de l'allemand *gerade* : pair).
L'O.M. φ_- est antisymétrique par rapport à ce centre I : elle peut être notée φ_u (pour *ungerade* : impair).

Les deux O.M. de la molécule homonucléaire ont alors pour expressions analytiques(*) :

$$\varphi_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}.(\chi_1 + \chi_2) \qquad \varphi_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}.(\chi_1 - \chi_2)$$

1.2.2. Propriétés des O.M.

■ Une première propriété importante des deux orbitales moléculaires φ_+ et φ_- tient à leur symétrie. La permutation des noyaux A^1 et A^2, dont l'effet est d'inverser la direction de l'axe internucléaire, aboutit, en effet, à des expressions comparables à celles obtenues au *paragraphe* 1.2.1. (*doc*. 2).

$$\varphi'_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}.(\chi_2 + \chi_1) = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}.(\chi_1 + \chi_2) = \varphi_+$$

$$\varphi'_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}.(\chi_2 - \chi_1) = -\frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}.(\chi_1 - \chi_2) = -\varphi_-$$

Ainsi, la fonction φ_+, qui reste inchangée dans l'opération, est une fonction symétrique. L'inversion de signe de la fonction φ_- indique, en revanche, que celle-ci est antisymétrique(**).

■ Une autre propriété importante de ces deux orbitales moléculaires φ_+ et φ_- s'obtient en calculant leur intégrale de recouvrement $\boldsymbol{I}$:

$$\boldsymbol{I} = \iiint_{\text{espace}} \varphi_+ . \varphi_- . d^3\tau = \iiint \left(\frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}.(\chi_1+\chi_2)\right).\left(\frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}.(\chi_1-\chi_2)\right).d^3\tau$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{1-S^2}}\left(\iiint \chi_1^2.d^3\tau + \iiint \chi_1.\chi_2.d^3\tau - \iiint \chi_2.\chi_1.d^3\tau - \iiint \chi_2^2.d^3\tau\right)$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{1-S^2}}(1 + S - S - 1) = 0$$

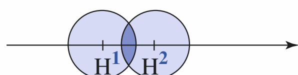
Les deux O.M. φ_+ et φ_- ne se recouvrent pas : elles sont *orthogonales*.

2 Espèces diatomiques homonucléaires de la première période

2.1 • Orbitales moléculaires de l'ion diatomique H_2^+

Le nombre d'espèces diatomiques homonucléaires mettant en jeu des éléments de la première période est nécessairement très limité : la règle du duet implique la présence d'au plus deux électrons autour du noyau ; c'est le cas pour les atomes d'hydrogène et d'hélium.

À titre d'exemple de système à deux noyaux et un électron, nous allons considérer le cas de l'ion diatomique H_2^+.

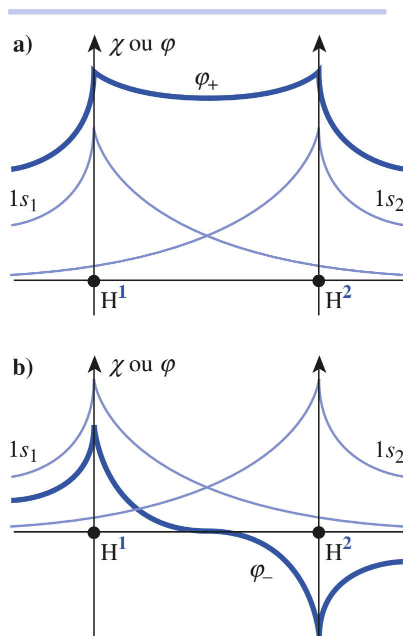


Doc. 3 La valeur de l'intégrale de recouvrement S résulte essentiellement de l'intégration dans les zones où les O.A. $1s_1$ et $1s_2$ ont simultanément des valeurs assez importantes, c'est-à-dire se recouvrent (zone en bleu foncé).

2.1.1. Représentation des O.M.

Le système est alors constitué de deux protons H^1 et H^2, placés respectivement aux positions A^1 et A^2 (*cf. doc*. 1), et d'un électron. Les orbitales atomiques χ_1 et χ_2 en interaction sont les orbitales $1s$ qui décriraient l'électron autour de H^1 ou de H^2 (*doc*. 3) :

$$\chi_1 = \chi(1s_{H^1}) = 1s_1 \quad \text{et} \quad \chi_2 = \chi(1s_{H^2}) = 1s_2$$



Doc. 4 Représentation, dans un plan contenant l'axe internucléaire $H^1 - H^2$, des orbitales $1s_1$ et $1s_2$ $\left(1s = A \cdot \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)\right)$ et des orbitales moléculaires de l'ion diatomique H_2^+ :
a) φ_+ ;
b) φ_- .

Les orbitales moléculaires qui caractérisent l'ion H_2^+ s'écrivent donc :

$$\varphi_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \cdot (1s_1 + 1s_2) \qquad \varphi_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} \cdot (1s_1 - 1s_2)$$

Leur représentation dans un plan de symétrie contenant l'axe des noyaux est présentée au *document* 4. Les caractères, pair de φ_+ et impair de φ_- , sont nettement apparents.

2.1.2. Densité de probabilité de présence

La densité de probabilité de présence D des électrons, au sein des O.M. φ_+ et φ_- , découle des expressions analytiques de celles-ci. En un point quelconque de l'espace, elles s'écrivent :

$$D_+ = \left(\frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \cdot (1s_1 + 1s_2)\right)^2 = \frac{1}{2(1+S)} \cdot (1s_1^2 + 1s_2^2 + 2 \cdot 1s_1 \cdot 1s_2)$$

$$D_- = \left(\frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (1s_1 - 1s_2)\right)^2 = \frac{1}{2(1-S)} \cdot (1s_1^2 + 1s_2^2 - 2 \cdot 1s_1 \cdot 1s_2)$$

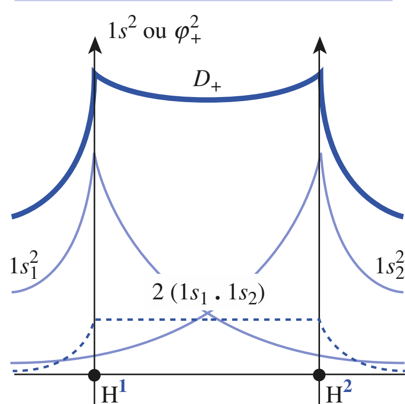
Hormis le coefficient de normation, ces deux densités de probabilité diffèrent par un aspect important, celui du signe du produit $1s_1 \cdot 1s_2$:

• Étant positif pour D_+ , il provoque un **accroissement de la densité de probabilité de présence de l'électron dans la zone internucléaire**. La liaison est alors assurée par la densité électronique internucléaire élevée, d'où le nom d'**orbitale moléculaire liante** donnée à l'orbitale moléculaire φ_+ .

• À l'inverse, une **diminution de la densité de probabilité de présence** se produit pour l'orbitale nucléaire φ_- . La probabilité de trouver l'électron entre les deux noyaux est alors très faible. L'O.M. φ_- est donc définie comme **orbitale moléculaire antiliante**.

Avec une expression analytique de la forme $A \cdot \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$ pour une orbitale $1s$ (*cf. chap.* 9), les densités électroniques D_+ et D_- font toutes deux intervenir trois termes qui décroissent exponentiellement en fonction des distances r_1 de l'électron à l'atome H^1 pour le premier, r_2 à l'atome H^2 pour le deuxième, de la somme $(r_1 + r_2)$ pour le troisième, avec respectivement $1s_i^2 = A^2 \cdot \exp\left(-\frac{2\,r_i}{a_0}\right)$ et $1s_1 \cdot 1s_2 = A^2 \cdot \exp\left(-\frac{r_1 + r_2}{a_0}\right)$.

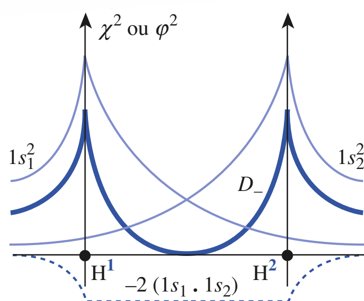
Si la symétrie sphérique de l'orbitale $1s$ perdure pour les deux premiers termes, il n'est est plus de même pour le troisième. Celui-ci présente la particularité de rester constant tout au long du segment internucléaire $H^1 - H^2$, la somme $r_1 + r_2$ étant alors égale à la distance internucléaire d_{12} . Il en résulte un maximum pour la densité de probabilité D_+ (*doc.* 5) et un minimum pour la densité D_- (*doc.* 6, page suivante), sur ce segment internucléaire.



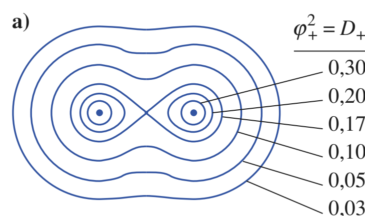
Doc. 5 Représentation, dans un plan contenant l'axe internucléaire $H^1 - H^2$, de la densité de probabilité de présence de l'électron de l'ion diatomique H_2^+ lorsque cet électron est décrit par l'orbitale moléculaire φ_+ : $D_+ = \varphi_+^2$.

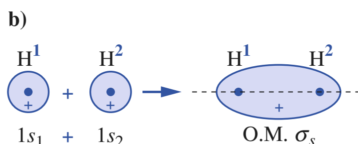
2.1.3. Surfaces d'isodensité électronique

Le problème de la représentation des surfaces d'isodensité électronique est complexe car celles-ci dépendent fortement de la nature des O.A. qui interagissent.

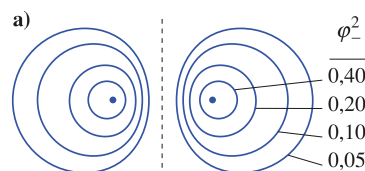


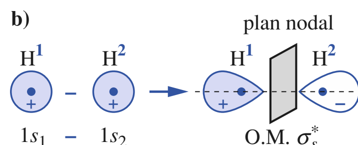
Doc. 6 Représentation, dans un plan contenant l'axe internucléaire $H^1 - H^2$, de la densité de probabilité de présence de l'électron de H_2^+ lorsque cet électron est décrit par l'O.M. φ_- : $D_- = \varphi_-^2$.





Doc. 7 Orbitale moléculaire liante σ_s de l'ion diatomique H_2^+ :
a) lignes d'isodensité électronique ;
b) représentation schématique ; la couleur indique que la fonction d'onde est positive.





Doc. 8 Orbitale moléculaire antiliante σ_s^* de l'ion diatomique H_2^+ :
a) lignes d'isodensité électronique.
b) représentation schématique ; la partie positive de la fonction d'onde est schématisée par une surface colorée, la partie négative restant sur fond blanc.

2.1.3.1. Orbitale liante σ de l'ion diatomique H_2^+

Dans l'orbitale liante φ_+, les valeurs des fonctions $1s_1$ et $1s_2$ s'ajoutent en tout point, puisqu'elles sont toutes deux de signe positif. La valeur de leur somme est donc obligatoirement positive.

Son évaluation est relativement simple en dehors de la zone internucléaire. En effet, en un point proche de H^1 et loin de H^2, la valeur de $1s_2$ est négligeable devant celle de $1s_1$, de sorte que la valeur résultante est donc sensiblement celle de $1s_1$. La fonction d'onde φ_+ sera donc sensiblement identique à l'O.A. $1s_1$ (à l'inverse, elle ressemble à $1s_2$ en un point proche de H^2 et loin de H^1).

Le problème est plus complexe entre les noyaux, les deux valeurs des deux fonctions étant du même ordre : leur résultante dépend alors fortement, comme le montre le tracé des surfaces d'isodensité électronique au *document* 7 a, des positions relatives de l'électron et des noyaux.

L'O.M. liante ainsi schématisée présente une **symétrie de révolution autour de l'axe internucléaire $H^1 - H^2$**, caractère qui la fait dénommer **orbitale sigma** et noter σ (*doc.* 7 b). Afin de rappeler la nature des O.A. qui la constituent, elle porte souvent en indice le symbole orbitalaire de celles-ci.

> **L'*orbitale moléculaire liante* φ_+ de l'ion diatomique H_2^+ est l'orbitale σ_s.**

2.1.3.2. Orbitale antiliante σ^* de l'ion diatomique H_2^+

À l'inverse, la fonction φ_- se caractérise par une soustraction des valeurs des fonctions $1s_1$ et $1s_2$. Le signe de l'O.M. φ_- va donc dépendre de la contribution relative de celles-ci : il sera donc positif au voisinage de l'atome H^1 et négatif près de l'atome H^2.
Le plan médiateur du segment H^1–H^2 constitue une surface sur laquelle la fonction φ_- est nulle ; ce plan est donc un *plan nodal* : la densité de probabilité de présence de l'électron *y* est nulle. **L'existence d'un plan nodal perpendiculaire au segment internucléaire est caractéristique des O.M. antiliantes.**

La représentation des surfaces d'isodensité électronique correspondantes (*doc.* 8 a) montre que l'O.M. antiliante possède, elle aussi, une symétrie de révolution passant par l'axe internucléaire. C'est encore une orbitale σ. L'existence d'un plan nodal est, pour sa part, symbolisée par un astérisque ; elle est alors représentée par σ^* (*doc.* 8 b).

> **L'*orbitale moléculaire antiliante* φ_- de l'ion diatomique H_2^+ est l'orbitale σ_s^*.**

2.1.4. Énergie des niveaux liants et antiliants

2.1.4.1. Niveaux d'énergie de l'ion diatomique H_2^+

L'énergie des niveaux E_+ et E_- correspondant respectivement aux fonctions d'ondes liante $\varphi_+ = \sigma_s$ et antiliante $\varphi_- = \sigma_s^*$, résultant de la combinaison linéaire d'orbitales atomiques, peut alors être déterminée.

Des calculs de mécanique quantique, qui ne figurent pas au programme de première année, conduisent aux expressions suivantes :

$$E_\sigma = \frac{E_H + \beta_{12}}{1 + S} \quad \text{, soit} \quad E_\sigma = E_H + \frac{\beta_{12} - S \,.\, E_H}{1 + S}$$

$$E_{\sigma^*} = \frac{E_H - \beta_{12}}{1 - S} \quad \text{, soit} \quad E_{\sigma^*} = E_H - \frac{\beta_{12} - S \,.\, E_H}{1 - S}$$

Dans ces expressions :

• E_H représente l'énergie de l'atome d'hydrogène dans son état fondamental ;

• β_{12} est appelée **intégrale d'échange des électrons** ; c'est une **grandeur négative qui traduit l'importance de la stabilisation de la paire électronique** dans la direction de l'espace considérée ;

• S est l'intégrale de recouvrement des deux O.A.

(*) $\beta_{12} < 0$
$0 \leqslant S < 1$

Alors que les quantités $(1 + S)$ et $(1 - S)$ sont positives, la différence $(\beta_{12} - S \cdot E_H)$ s'avère toujours négative(*). Les variations d'énergie engendrées par les combinaisons liante et antiliante des deux orbitales $1s_H$ sont alors :

$$\Delta E_\sigma = E_\sigma - E_H = \frac{\beta_{12} - S \cdot E_H}{1 + S} < 0$$

$$\Delta E_{\sigma^*} = E_{\sigma^*} - E_H = -\frac{\beta_{12} - S \cdot E_H}{1 - S} > 0$$

La valeur négative de ΔE_σ montre que l'*orbitale moléculaire* σ_s est stabilisée par rapport aux deux O.A. qui la composent. En revanche, la valeur positive ΔE_{σ^*} traduit la *déstabilisation* énergétique de l'*orbitale* σ_s^* vis-à-vis de ces O.A.

L'orbitale moléculaire liante σ_s décrit donc l'état fondamental de l'ion diatomique H_2^+. L'orbitale moléculaire antiliante σ_s^* décrit l'état excité de l'ion H_2^+.

Les expressions mêmes de ΔE_σ et de ΔE_{σ^*} montrent que les variations d'énergie, entre O.A. initiales et O.M. auxquelles elles donnent naissance, sont d'autant plus importantes que l'intégrale de recouvrement, S, augmente. Les deux fractions, qui apparaissent dans ces expressions, ayant même numérateur, la plus grande, en valeur absolue, est donc celle qui a le plus petit dénominateur : **la déstabilisation de l'O.M. σ_s^* est donc plus importante que la stabilisation de l'O.M. σ_s .**

Remarque

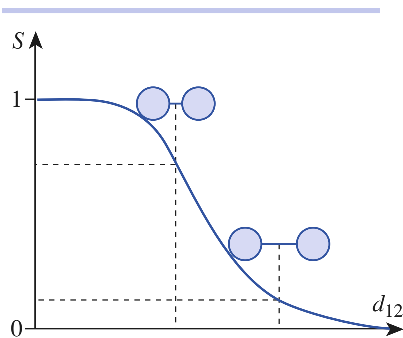
La valeur $S = 0$ est la seule valeur pour laquelle les variations ΔE_σ et ΔE_{σ^*} seraient symétriques. Ce résultat n'a donc aucune réalité physique puisqu'il impliquerait l'absence totale de recouvrement des O.A., rendant donc impossible la construction de la moindre O.M.

Pour s'entraîner : **ex. 2**

2.1.4.2. Niveaux d'énergie relatifs des O.A. et des O.M.

Les résultats présentés au *paragraphe* 2.1.4.1. sont généraux : la constitution d'orbitales moléculaires, à partir d'une paire d'O.A., conduit à des niveaux d'énergie orbitalaire différents de ceux des O.A. par stabilisation de l'orbitale liante et déstabilisation de l'orbitale antiliante.

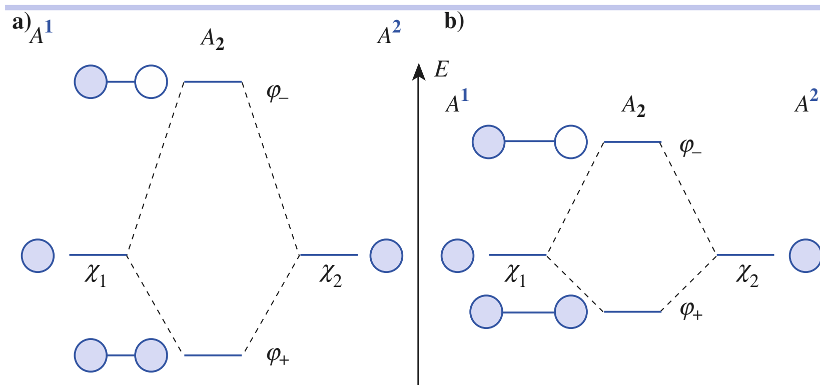
D'une manière générale, les niveaux d'énergie des O.M. dépendent du niveau initial des O.A. au travers d'équations qui font intervenir l'intégrale de recouvrement S de ces dernières. S décroît logiquement, en fonction de la distance internucléaire d_{12} , de 1, cas hypothétique où les O.A. seraient confondues, à 0, situation où les O.A. sont infiniment éloignées l'une de l'autre (*doc.* 9).



Doc. 9 Variation de l'intégrale de recouvrement S des O.A. χ_1 et χ_2 en fonction de la distance internucléaire d_{12} .

Il est alors possible d'établir un diagramme de corrélation énergétique qui associe les niveaux d'énergie orbitalaire de l'édifice diatomique (ils sont placés au centre du schéma) aux niveaux d'énergie des O.A. des atomes (à gauche et à droite). Les niveaux des O.M. sont conventionnellement corrélés aux niveaux des O.A. qui leur ont donné naissance, par le biais de traits pointillés (*doc*. 10).

Doc. 10 Niveaux énergétiques et représentation schématique des O.M. φ_+ *et* φ_- constituées à partir des O.A. χ_1 *et* χ_2 :
a) recouvrement fort ;
b) recouvrement faible.
Les lignes en pointillés rappellent que les niveaux d'énergie des O.M. sont ceux de fonctions obtenues par combinaison linéaire des O.A. dont sont représentés les niveaux d'énergie.



Conventionnellement, une O.M. est représentée à partir des O.A. qui la constituent.
La couleur, ou l'absence de couleur, renseigne sur le signe de la fonction.
La taille de l'O.A. est en rapport avec la valeur du coefficient C_{ij} de l'O.A.j dans la combinaison linéaire exprimant l'O.M. φ_i.

2.2 • Édifices diatomiques homonucléaires

2.2.1. Configuration électronique

Envisageons les molécules H_2 et He_2 et/ou les ions diatomiques comparables à l'ion H_2^+, tels H_2^-, He_2^+, He_2^{2+}, …

Les conclusions auxquelles conduit la méthode C.L.O.A. pour l'ion H_2^+ peuvent être directement utilisées ici, puisque les seules O.A. disponibles pour ces systèmes sont encore des orbitales 1s. Il y aura toujours formation potentielle d'une O.M. liante de type σ_s et de son homologue antiliante σ_s^*.

La configuration électronique d'un édifice polyatomique dans son état fondamental est établie en occupant, avec les électrons de valence de l'édifice, les O.M. de niveaux d'énergie les plus bas afin d'obtenir l'état énergétique le plus stable. Le remplissage des O.M. se fait en respectant le principe de Pauli et la règle de Hund.

La **configuration électronique moléculaire** qui en résulte caractérise l'espèce diatomique considérée dans son état fondamental et permet d'en prévoir certaines propriétés physiques (magnétisme(*), stabilité) ou chimiques (rédox).

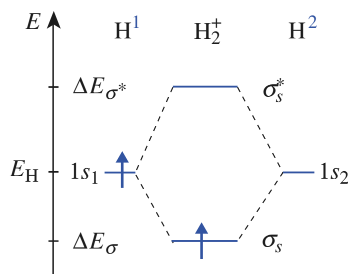
(*) Une espèce est *paramagnétique* si elle possède au moins un électron célibataire ; elle est *diamagnétique* si elle n'en possède aucun.

Une notion importante doit être introduite : **l'indice de liaison *I* aussi appelé ordre de liaison :**

L'indice de liaison **se définit comme la demi-différence entre les sommes $\sum N$ et $\sum N^*$ du nombre d'électrons peuplant respectivement les niveaux liants et antiliants :**

$$I = \frac{1}{2}.\left(\sum N - \sum N^*\right)$$

La valeur de l'indice de liaison *I* indique le nombre de liaisons que possède la molécule.



Doc. 11 Diagramme énergétique des O.M. de l'ion diatomique H_2^+.

2.2.2. Analyse des propriétés des espèces H_2^+, H_2, He_2

2.2.2.1. Ion diatomique H_2^+

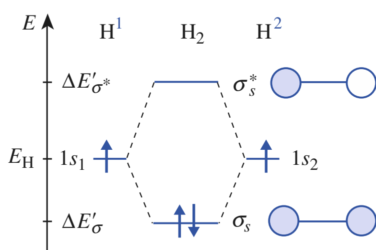
L'ion H_2^+ ne comporte qu'un seul électron qui est nécessairement non apparié, d'où le caractère paramagnétique de l'espèce. L'électron occupe le niveau d'énergie le plus bas (*doc.* 11) , pour donner à l'ion H_2^+ la configuration moléculaire : σ_s^1.
D'où un indice de liaison de :

$$I\,(H_2^+) = \frac{1}{2} \times (1-0) = 0{,}5$$

soit l'équivalent de 0,5 liaison σ. Il est difficile de donner une représentation de cette demi-liaison. La distance d'équilibre H – H vaut ici : $d_e = 106$ pm.
L'existence de l'ion H_2^+ s'explique par un bilan énergétique favorable par rapport à l'ensemble formé par un atome d'hydrogène H et un proton H^+.
En effet, le bilan énergétique de l'interaction est égal à ΔE_σ ($\Delta E_\sigma < 0$). La valeur expérimentale de l'énergie qu'il faut fournir pour casser la liaison, égale à l'énergie de liaison, vaut 255 kJ.mol^{-1}.

2.2.2.2. Molécule H_2

Chacun des deux atomes d'hydrogène possède, dans son état fondamental, un électron qui occupe l'O.A. $1s_H$. Les deux électrons de la molécule de dihydrogène H_2 vont se placer par ordre d'énergie croissant dans les O.M. (*doc.* 12) : ils occupent donc le niveau **liant** σ_s , pour aboutir à la **configuration** σ_s^2 dans laquelle ils sont appariés, propriété que confirme le caractère diamagnétique de la molécule de dihydrogène.
Le niveau σ_s étant plus bas que les niveaux $1s_H$ individuels, le bilan énergétique de l'interaction est égal à $2\,\Delta E'_\sigma$; la molécule est donc plus stable que le système initial que constituaient les deux atomes d'hydrogène isolés. **L'énergie de liaison covalente D_{HH}** vaut alors 431 kJ.mol^{-1} ; c'est une valeur élevée qui explique la stabilité importante de la molécule.

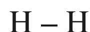


Doc. 12 Diagramme énergétique des O.M. de la molécule H_2.

La **longueur de la liaison**, grandeur qui mesure la distance internucléaire d'équilibre H[1] – H[2] , est $d_e = 74$ pm . Elle est, par définition, égale au **double du rayon covalent de l'élément**. Elle est plus courte que la longueur de la liaison dans H_2^+, ce qui est en accord avec l'ordre inverse des valeurs absolues des bilans énergétiques des interactions dans H_2 et H_2^+ ($2|\Delta E'_\sigma| > |\Delta E_\sigma|$) et des énergies de liaison correspondantes ($D(H_2) > D(H_2^+)$).
L'indice de liaison vaut :

$$I\,(H_2) = \frac{1}{2} \times (2-0) = 1$$

il y a formation d'**une liaison simple** entre les deux atomes. Celle-ci est **de type σ**, puisque les deux électrons sont décrits par une O.M. σ_s (*doc.* 13).



Doc. 13 La représentation de Lewis de la molécule de dihydrogène est en accord avec sa configuration électronique en σ_s^2. La liaison entre les deux atomes est une liaison σ.

2.2.2.3. Molécule He_2

Avec deux électrons par atome, la molécule He_2 aurait quatre électrons. Le remplissage des niveaux d'énergie des O.M. conduit à la configuration $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2}$.
L'indice de liaison vaut alors : $I\,(He_2) = \frac{1}{2} \times (2-2) = 0$

Le bilan énergétique de l'interaction est alors égal à $2\,\Delta E_\sigma + 2\,\Delta E_{\sigma^*}$. Il est positif puisque : $\Delta E_\sigma < 0 < \Delta E_{\sigma^*}$ et $|\Delta E_\sigma| < |\Delta E^*_\sigma|$. La molécule He_2 serait moins stable que l'ensemble formé par les deux atomes d'hélium. La méthode C.L.O.A. confirme donc bien l'**inexistence de la molécule** He_2, justifiant le fait que l'hélium est un corps monoatomique.
En revanche, les espèces ionisées He_2^{n+} (n = 1, 2 ou 3) sont plausibles, puisqu'elles conduisent à des valeurs non nulles pour l'indice de liaison.

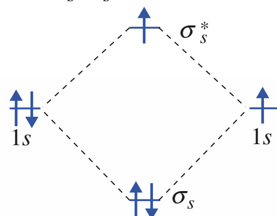
APPLICATION 1
Propriétés de l'ion H_2^-

1) *Établir la configuration de l'ion* H_2^- *et déterminer son indice de liaison.*

2) *Établir le bilan énergétique des interactions pour les espèces diatomiques* H_2 *et* H_2^-*. Commenter.*

3) *L'ion* H_2^- *a-t-il un caractère oxydant ou réducteur ?*

1) L'ion H_2^- dispose de trois électrons (un par atome de H auxquels se rajoute celui de la charge négative) qui vont occuper les niveaux des O.M. σ_s et σ_s^*. D'où la configuration $\sigma_s^2\,\sigma_s^{*1}$.



L'indice de liaison qui le caractérise, $I(H_2^-) = \frac{1}{2} \times (2-1) = 0{,}5$, est identique à celui trouvé pour H_2^+. Étant inférieur à l'indice de liaison de H_2, il confère donc à l'ion H_2^- une stabilité moindre que celle de H_2.

2) Le bilan énergétique des interactions pour l'ion H_2^- est égal à $2\,\Delta E_\sigma + \Delta E_{\sigma^*}$. Dans le cas de la molécule de dihydrogène, ce bilan est égal à $2\,\Delta E_\sigma$.

$2\,\Delta E_\sigma < 2\,\Delta E_\sigma + \Delta E_{\sigma^*}$ puisqu'un niveau antiliant est déstabilisé davantage que le niveau liant correspondant n'est stabilisé. Le bilan énergétique des interactions est donc plus favorable dans le cas de la molécule de dihydrogène que dans le cas de l'ion H_2^-.

Ceci s'explique par le fait que l'électron du niveau σ_s^{*1} est moins stable que dans l'atome d'hydrogène, de sorte qu'il aura tendance à partir spontanément : H_2^- sera donc une entité très instable.

3) Le processus d'équation : $H_2^- \rightarrow H_2 + e^-$ est favorisé puisque la molécule de dihydrogène est plus stable que l'ion H_2^-. L'ion H_2^- a donc un caractère **réducteur**.

Pour s'entraîner : **ex. 3**

2.2.3. Énergie d'un édifice diatomique homonucléaire

Dans le cas de l'ion H_2^+ dans son état fondamental, l'énergie globale E_g de l'édifice (somme de l'énergie de répulsion internucléaire et de l'énergie électronique) peut être déterminée par le calcul (résolution de l'équation de Schrödinger) pour différentes valeurs de la distance internucléaire d_{12}. Le *document* 14 présente les résultats obtenus.

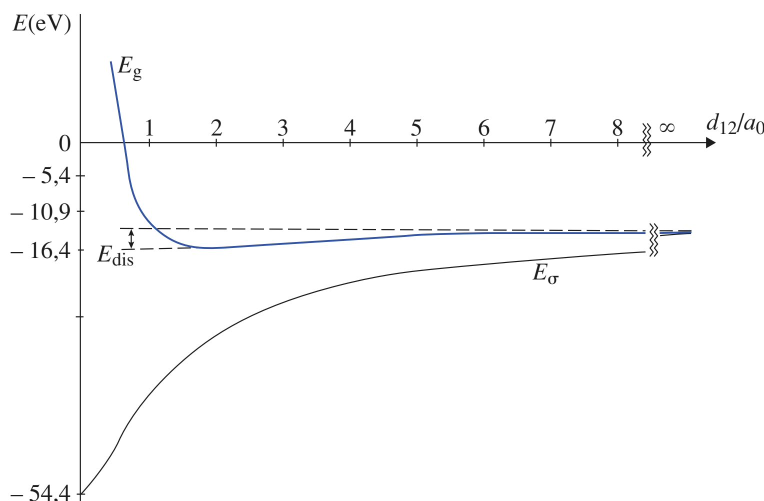
Cette énergie tend vers la valeur – 13,6 eV lorsque la distance d_{12} tend vers l'infini (la dissociation conduit à un atome d'hydrogène et un proton), ce qui correspond à l'énergie E_{1s} de l'atome d'hydrogène dans son état fondamental (l'origine des énergies correspond à l'électron et aux deux noyaux infiniment éloignés les uns des autres).

Cette courbe présente un minimum pour d_{12} = 106 pm ≈ 2 a_0. L'énergie correspondante $E_{g\,min}$ est égale à -16,4 eV. Nous pouvons en déduire l'énergie de dissociation : $E_{dis} = E_{1s} - E_{g\,min} = 2{,}8\ \text{eV} = 2{,}7 \cdot 10^2\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, valeur en accord avec la valeur expérimentale. La distance entre les deux noyaux d'hydrogène correspondant à ce minimum est la distance d'équilibre, ou longueur de liaison, d_e de l'édifice diatomique.

L'énergie électronique E_σ peut également être déterminée pour toutes les valeurs de la distance d_{12}. Elle décroît de manière monotone quand d_{12} décroît. Quand $d_{12} = 0$ (situation correspondant aux deux noyaux confondus, c'est-à-dire à un noyau d'hélium, et à une intégrale de recouvrement S = 1), l'énergie électronique est égale à – 54,4 eV, ce qui correspond à l'énergie de l'ion He^+ dans son état fondamental.

L'existence du minimum de l'énergie globale de l'édifice n'est donc pas due à un minimum de l'énergie électronique, mais à un compromis entre la répulsion entre les deux noyaux et la stabilisation électronique.

Des résultats analogues sont obtenus pour la molécule de dihydrogène.



Doc. 14 Évolution de l'énergie globale E_g et de l'énergie électronique E_σ de l'ion H_2^+ dans son état fondamental en fonction de d_{12}/a_0 (d_{12} étant la distance qui sépare les deux noyaux d'hydrogène et a_0 étant le rayon de Bohr).

3 Espèces de la deuxième période

Les éléments de la deuxième période disposent des orbitales de valence $2s$ et $2p$ ($2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$). L'axe internucléaire $A^1 - A^2$ est pris comme axe Oz , son sens positif étant orienté de A^1 vers A^2 . Les autres axes du repère cartésien lié au référentiel des noyaux s'en déduisent.

3.1 • Règles de construction des diagrammes d'orbitales moléculaires

Cinq règles sont nécessaires lors de l'établissement, **à partir des O.A. de valence**, des diagrammes d'orbitales moléculaires étudiés dans ce *chapitre* :

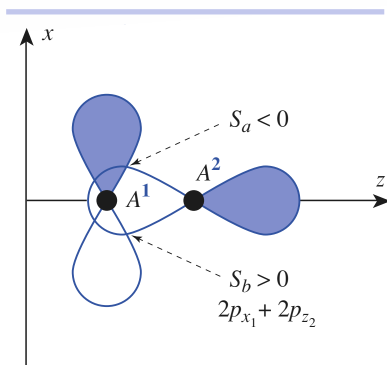
***Règle* 1 : Les O.A. qui interagissent doivent conduire à un *recouvrement maximum* ; cela implique qu'elles doivent avoir la même symétrie par rapport aux éléments de symétrie de la molécule.**

***Règle* 2 : Les O.A. qui interagissent doivent avoir des *énergies comparables*.**

***Règle* 3 : Le nombre d'O.M. formé est *toujours égal* au nombre d'O.A. qui interagissent.**

***Règle* 4 : La déstabilisation d'une O.M. antiliante est supérieure à la stabilisation de l'O.M. liante associée.**

***Règle* 5 : La position relative des O.M. *dépend des énergies* des O.A. de départ.**



Doc. 15 $S_a = -S_b$: la combinaison de deux orbitales orthogonales conduit à un recouvrement nul $S = \Sigma(S_a + S_b) = 0$. On dit qu'elles ne se recouvrent pas.

La **règle 1** est fondamentale : elle implique que les **O.A. qui se combinent doivent avoir même symétrie par rapport à l'axe de la molécule.**

Les **règles 3** et **4** résultent du traitement mathématique du système : conditions de normation des fonctions d'onde pour la première, extension des conséquences des expression ΔE_σ et ΔE_{σ^*} pour la deuxième.

La **règle 5** permettra de relativiser la position des niveaux liants, d'une part, des niveaux antiliants, d'autre part, les uns par rapport aux autres. Cette règle est parfois appelée *règle de non croisement* ; ce concept sera illustré au *paragraphe* 3.3.1.

3.2 • Interactions entre O.A.

L'existence des orbitales $2p$ conduit à envisager d'autres interactions lors de la recherche des O.M. possibles entre les deux atomes. En plus des interactions $2s-2s$, il faudra en effet considérer les interactions $2p-2p$ et $2s-2p$.

3.2.1. Interactions 2s–2s

Les orbitales ns ayant la symétrie sphérique, leurs combinaisons ont la symétrie de révolution autour de l'axe internucléaire : les deux O.A. $2s_1$ et $2s_2$ conduisent donc à la formation de deux O.M. de type σ, une O.M. liante σ_s et une O.M. antiliante σ_s^* :

$$\sigma_s = \frac{1}{\sqrt{2\,(1+S)}} \cdot (2s_1 + 2s_2)$$

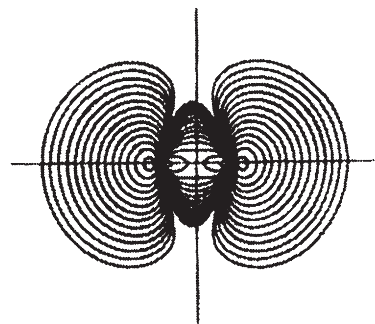
$$\sigma_s^* = \frac{1}{\sqrt{2\,(1-S)}} \cdot (2s_1 - 2s_2)$$

3.2.2. Interactions 2p–2p

À l'inverse des orbitales ns, les orbitales np présentent une direction privilégiée (Ox pour p_x, par exemple) : il faut donc étudier les différents recouvrements possibles.

Une interaction, telle que celle qui associe les orbitales $2p_x$ de A^1 et $2p_z$ de A^2 (*doc.* 15), et qui peut s'exprimer par l'écriture simplificatrice $2p_{x_1} + 2p_{z_2}$, met en jeu des O.A. orthogonales : $S = \iiint_{\text{espace}} 2p_{x_1} \cdot 2p_{z_2}\, \mathrm{d}^3\tau = \Sigma(S_a + S_b) = 0$.

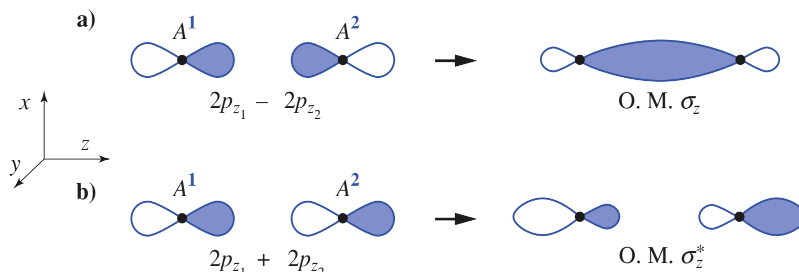
Deux cas sont alors possibles en respectant toujours la convention de signe rappelée dans le *paragraphe* 2.1.4.2.



Doc. 16 Lignes d'isodensité électronique pour l'O.M. σ_z.

Orbitales axiales

Les orbitales $2p_{z_i}$ ($2p_{z_1}$ pour A^1, $2p_{z_2}$ pour A^2) sont portées par l'axe de la molécule. Par recouvrement, elles donnent des orbitales moléculaires présentant une symétrie de révolution axiale, donc de type σ, liante pour la combinaison $2p_{z_1} - 2p_{z_2}$ (*doc.* 16 et *doc.* 17 a), antiliante pour la combinaison $2p_{z_1} + 2p_{z_2}$ (*doc.* 16b). Le **recouvrement** de ces orbitales est dit **axial**.

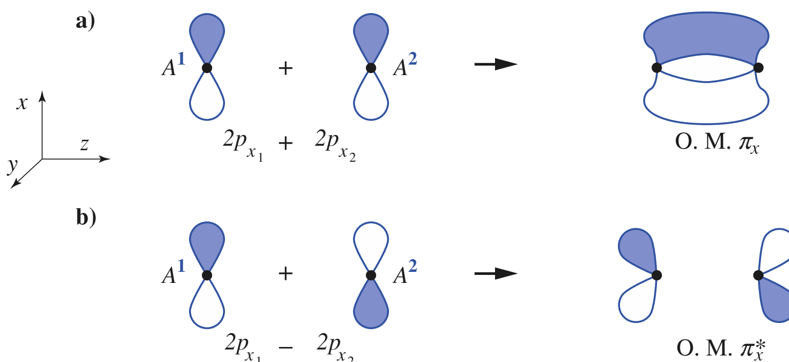


Doc. 17 Interactions $2p-2p$ conduisant, pour les molécules A_2 à la formation d'O.M. de type :
a) liant σ_z ;
b) antiliant σ_z^*.
Les signes de la fonction liante sont choisis pour conduire à un renforcement de la valeur de la fonction d'onde entre les noyaux : pour les orbitales liantes, la densité de probabilité est maximale dans le plan médiateur du segment A^1-A^2.

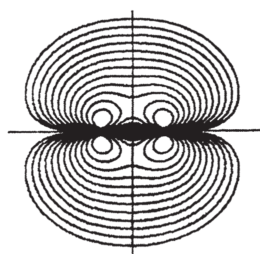
Orbitales orthogonales à l'axe internucléaire

Les orbitales $2p_{x_i}$, respectivement $2p_{y_i}$, orthogonales à l'axe de la liaison, conduisent à des orbitales moléculaires antisymétriques par rapport à un **plan nodal contenant le segment internucléaire**. Ces O.M. sont appelées **orbitales π**.

Les fonctions somme ($2p_{x_1} + 2p_{x_2}$ ou $2p_{y_1} + 2p_{y_2}$) provoquent un accroissement de la densité de probabilité de présence de l'électron dans le domaine internucléaire mais ici pas sur le segment A^1A^2 ; c'est une propriété caractéristique d'une fonction liante : celle-ci est, selon les cas, une O.M. π_x ou π_y (*doc*. 18 a et 19).



Doc. 18 Interactions $2p-2p$ conduisant, pour les molécules A_2 à la formation d'O.M. de type :
a) liant π_x *ou* π_y ;
b) antiliant π_x^* *ou* π_y^* .
Les signes de la fonction liante sont choisis pour conduire à un renforcement de l'amplitude de la fonction d'onde entre les noyaux : pour les orbitales liantes, la densité de probabilité est maximale dans le plan médiateur du segment A^1-A^2 .



Doc. 19 Lignes d'isodentité électronique pour une O.M. π_x ou π_y.

À l'inverse , les fonctions différence ($2p_{x_1} - 2p_{x_2}$ ou $2p_{y_1} - 2p_{y_2}$) provoquent une annulation de cette densité de probabilité de présence dans le plan médiateur du segment internucléaire ; elles mènent donc à une O.M. π_x^* ou π_y^* (*doc*. 18 b).

Le **recouvrement** de ces orbitales est dit **latéral**.

En conclusion, les 6 O.A. de type $2p$, conduisent à 6 O.M. , 3 liantes et 3 antiliantes, conformément à ce que prévoyait la **règle 3** (*cf*. § 3.1.). Leurs expressions analytiques sont analogues à celles des O.M. issues d'interactions $2s-2s$:

$$\sigma_z = \frac{1}{\sqrt{2\,(1+S')}}\cdot(2p_{z_1} - 2p_{z_2})$$

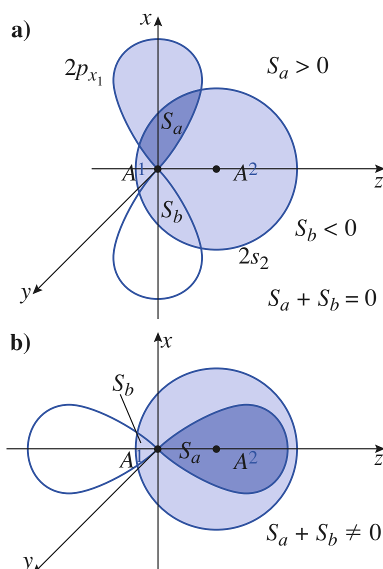
$$\sigma_z^* = \frac{1}{\sqrt{2\,(1-S')}}\cdot(2p_{z_1} + 2p_{z_2})$$

$$\pi_x = \frac{1}{\sqrt{2\,(1+S'')}}\,(2p_{x_1} + 2p_{x_2}) \quad \text{et} \quad \pi_y = \frac{1}{\sqrt{2\,(1+S'')}}\,(2p_{y_1} + 2p_{y_2})$$

$$\pi_x^* = \frac{1}{\sqrt{2\,(1-S'')}}\,(2p_{x_1} - 2p_{x_2}) \quad \text{et} \quad \pi_y^* = \frac{1}{\sqrt{2\,(1-S'')}}\,(2p_{y_1} - 2p_{y_2})$$

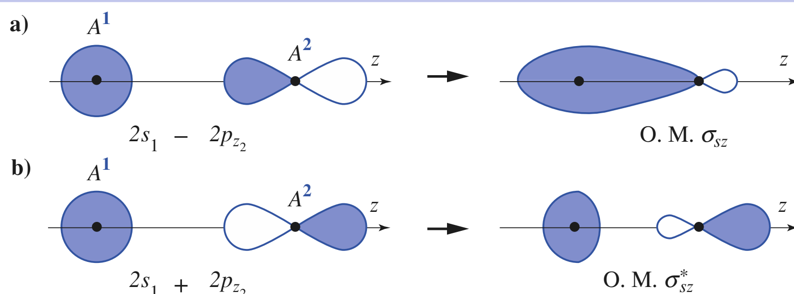
3.2.3. Interactions 2s–2p

Lorsque les niveaux énergétiques des O.A. $2s$ et $2p$ sont suffisamment proches pour que la **règle 2** soit satisfaite, les orbitales $2s$ et $2p_z$, de même symétrie de révolution par rapport à l'axe A^1-A^2 , peuvent interagir (*doc*. 20) ; il se forme alors une combinaison σ_{sz} liante (*doc*. 21 a, page suivante) et une combinaison σ_{sz}^* antiliante (*doc*. 21 b).



Doc. 20 **a)** Les orbitales atomiques $2s$ et $2p_x$, respectivement $2p_y$, ne se recouvrent pas et ne peuvent donc pas interagir.
b) Les orbitales atomiques $2s$ et $2p_z$ se recouvrent et peuvent interagir.

Doc. 21 Interactions $2s-2p_z$ conduisant pour les molécules A_2 à la formation d'O.M. de type :
a) liant σ_{sz} ;
b) antiliant σ^*_{sz} . ▶



Pour s'entraîner : ex. 4

3.3 • Construction des diagrammes d'O.M.

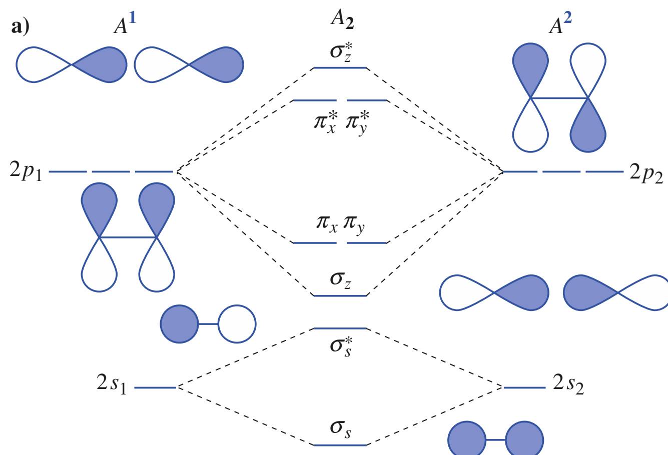
3.3.1. Diagramme simple (ou non corrélé)

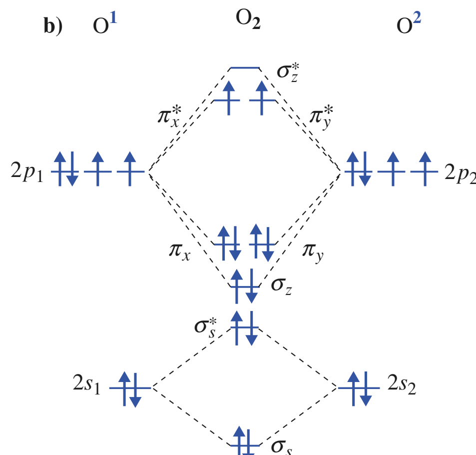
Cette situation correspond au cas simple où les interactions $2s-2p_z$, décrites au *paragraphe* 3.2.3., s'avèrent négligeables.
Les O.M. σ_z et les O.M. π_x et π_y proviennent toutes trois de combinaisons d'O.A. dégénérées, c'est-à-dire de même énergie. Il s'avère nécessaire de les classer.

■ Les orbitales π_x et π_y, issues des orbitales p_x et p_y , possèdent les mêmes propriétés de symétrie que celles-ci : elles se déduisent l'une de l'autre par rotation de $\pi/2$ autour de l'axe Oz. Elles correspondent alors à la même énergie et sont dites **dégénérées**. Il en est de même pour π^*_x et π^*_y.

■ **Le recouvrement des O.A. est d'autant plus important que l'axe des orbitales coïncide avec celui de la liaison**. Ce qui est vrai pour l'interaction de type σ, mais pas pour celle de type π ; **l'O.M. σ_z est alors plus stable que ses homologues π_x et π_y** . Ce résultat est inversé pour les O.M. antiliantes correspondantes, les O.M. π^*_x et π^*_y ont une énergie inférieure à celle de l'O.M. σ^*_z.
En vertu de la **règle 5** de non-croisement des niveaux, le niveau σ_s , constitué à partir des O.A. $2s$, plus stables que les O.A. $2p_z$, sera situé plus bas en énergie que son homologue σ_z formé à partir de celles-là. Il en sera de même pour le niveau σ^*_s par rapport au niveau σ^*_z (*doc*. 22 a).
Le diagramme d'énergie correspondant aux 8 O.M., chaque O.M. étant obtenue par combinaison linéaire de 2 O.A. prise l'une sur un atome, l'autre sur l'autre atome, constitue le *diagramme simple* (ou *diagramme non corrélé*) *des O.M.* de la molécule A_2 .

Doc. 22 Diagramme simple des orbitales moléculaires des molécules A_2 :
a) cas général. Les O.M. sont représentées par la schématisation de la combinaison linéaire des O.A. qui les constituent ;
b) application à la molécule O_2 . ▼





APPLICATION 2

État fondamental de la molécule de dioxygène

La molécule de dioxygène O_2 *est paramagnétique.*

1) *Établir la configuration électronique de ce corps dans son état fondamental.*

2) *Comparer son magnétisme à ceux que prévoient les modèles de Lewis et C.L.O.A.*

1) La configuration électronique de l'atome d'oxygène ([He] $2s^2\,2p^4$) conduit à un nombre total d'électrons de valence $N_e = 2 \times 6 = 12$.

Les électrons remplissent les niveaux par ordre croissant du diagramme O.M. (*doc.* 22 b) en respectant le principe de Pauli : soit deux en σ_s, σ_s^*, π_x et π_y ; les deux derniers occupent les niveaux dégénérés : π_x^* et π_y^* à raison de un par O.M. (règle de multiplicité de spin maximale de Hund).

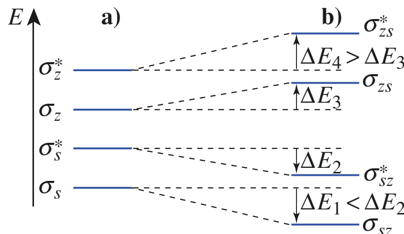
La configuration électronique moléculaire s'écrit donc :

$$\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2\, \pi_x^2 \pi_y^2\, \pi_x^{*1} \pi_y^{*1}$$

2) Le modèle de Lewis, qui respecte pour chaque atome la règle de l'octet, aboutit à la représentation symbolique $\overline{O} = \overline{O}$ en associant les 12 électrons en 6 doublets. Il attribuerait alors au dioxygène un caractère diamagnétique contredit par l'expérience.

Le modèle C.L.O.A. montre en revanche que le dioxygène possède deux électrons non appariés, en accord avec le comportement paramagnétique de la molécule O_2.

Pour s'entraîner : ex. 5



Doc. 23 Position relative des niveaux σ et σ^* :
a) sans corrélation ;
b) avec corrélations $2s - 2p_z$.

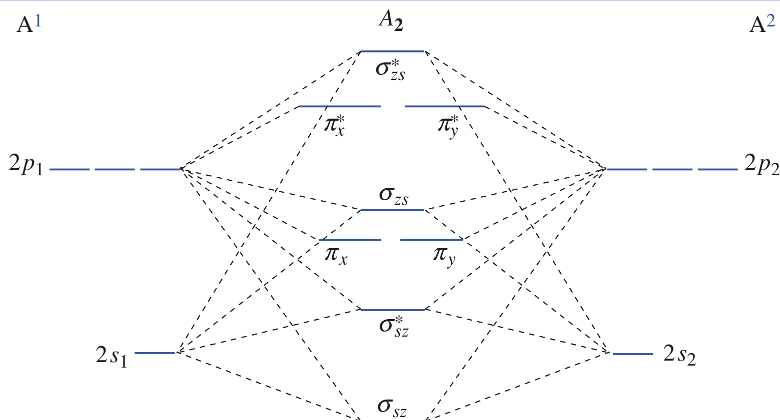
3.3.2. Diagramme corrélé

En fait, lorsque les énergies des O.A. de type s et p sont voisines, l'interaction $2s - 2p_z$, décrite au *paragraphe* 3.2.3., vient perturber la construction des O.M. La **règle 1** est alors satisfaite, une combinaison linéaire des O.A. $2s$ et $2p_z$ des deux atomes intervient. Associant 4 O.A., elle provoque la formation de 4 O.M. (**règle 3**), 2 liantes et 2 antiliantes. L'expression analytique de celles-ci fait intervenir chacune des 4 O.A. de départ.
Le diagramme du *document* 22 est alors modifié par suite d'un changement de position des niveaux σ et σ^* (*doc.* 23). Chacun d'entre eux subit une variation ΔE_i telle que l'énergie globale des niveaux orbitaux reste inchangée.

Il en résulte que les niveaux inférieurs du diagramme, σ_s et σ_s^*, énergétiquement les plus stables, vont être stabilisés encore davantage ; pour rendre compte de l'interaction, ils seront notés σ_{sz} et σ_{sz}^*. En revanche, les niveaux les plus élevés du diagramme, déjà les moins stables, σ_z et σ_z^*, sont déstabilisés davantage encore ; pour rendre compte de l'interaction, ils seront notés σ_{zs} et σ_{zs}^*.

Ce phénomène provoque l'inversion des niveaux intermédiaires au sein du diagramme d'énergie réel, connu sous le nom de *diagramme corrélé* des molécules A_2 : **le niveau σ_{zs} passe au-dessus des niveaux π_x et π_y** (*doc.* 24).

Le diagramme obtenu est appelé **diagramme corrélé**.



Doc. 24 Diagramme d'orbitales moléculaires corrélé des molécules A_2.

APPLICATION 3

Configuration électronique de la molécule de dibore

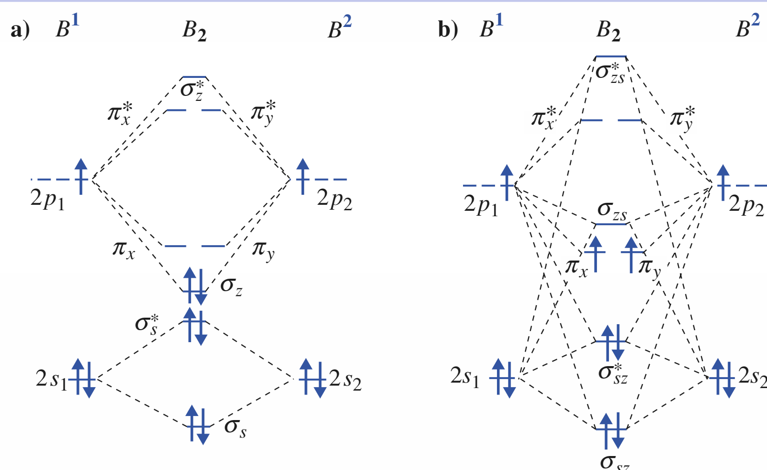
Montrer que le paramagnétisme de la molécule de dibore B_2 *impose l'existence de corrélations* $2s - 2p$.

Le bore ([He] $2s^2\,2p^1$) ayant 3 électrons de valence, il faut placer 6 électrons dans le diagramme O.M. de la molécule B_2.

L'utilisation d'un diagramme d'O.M. simple (*doc.* 25 a) conduit à la configuration électronique moléculaire $\sigma_s^2\,\sigma_s^{*2}\,\sigma_z^2$, pour laquelle tous les électrons sont appariés, situation caractéristique d'un état diamagnétique.

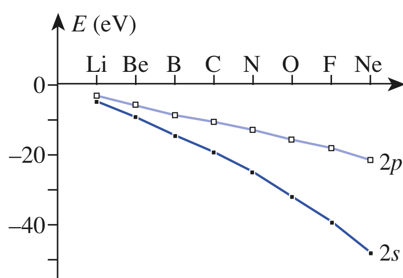
Ce schéma qui aboutit à des conclusions contraires à l'expérience est donc à rejeter.

En revanche, le remplissage des niveaux d'un diagramme O.M. corrélé (*doc.* 25 b) conduit à la configuration électronique moléculaire $\sigma_s^2\,\sigma_s^{*2}\,\pi_x^1\,\pi_y^1$. Cette situation est donc compatible avec l'existence d'un état paramagnétique.



Doc. 25 Diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule B_2 : **a)** non corrélé ; **b)** corrélé.

Pour s'entraîner : **ex. 6**



Doc. 26 Évolution des niveaux d'énergie $2s$ et $2p$ des éléments de la deuxième période.

3.3.3. Comparaison des molécules A_2

■ Caractère corrélé ou non du diagramme d'O.M.

La différence d'énergie entre les O.A. *s* et *p* augmente régulièrement au cours de la deuxième période en passant de 1,8 eV pour le lithium à 26,8 eV pour le néon (*doc.* 26). Dans la pratique, l'écart reste faible pour les éléments de numéro atomique $Z \leqslant 7$ (du lithium à l'azote compris) et devient très important au-delà (de l'oxygène au néon).

Pour la première série (A = Li , Be , B , C et N), les énergies des O.A. $2s$ et $2p$ sont voisines et les interactions $2s - 2p$ ne sont pas négligeables ; le diagramme des O.M. corrélé est donc nécessaire, en particulier pour la description des molécules B_2, C_2 et N_2. Ces interactions deviennent ensuite négligeables pour la seconde série (A = O , F et Ne) ; le diagramme des O.M. simple s'applique donc pour ces éléments.

L'évolution est semblable, mais plus réduite au cours de la troisième période, les écarts entre niveaux $3s$ et $3p$ allant de 1,6 eV pour le sodium à 13,4 eV pour l'argon. Pour la troisième période, le diagramme corrélé redevient alors nécessaire, d'où :

Toutes les molécules diatomiques homonucléaires A_2 des deuxième et troisième périodes se décrivent avec un diagramme d'orbitales moléculaires corrélé, sauf lorsque l'élément *A* est l'oxygène, le fluor ou le néon.

Li – Li

Doc. 27 La liaison dans la molécule de dilithium est une liaison σ. Chacun des atomes porte trois lacunes électroniques.

Le remplissage des divers niveaux dépend du **nombre total N_e** d'électrons de valence ($N_e = \Sigma n_e$) de la molécule considérée. La configuration électronique de l'édifice diatomique permet de déterminer le caractère diamagnétique (D) ou paramagnétique (P) de la molécule et l'indice de liaison I qui la caractérise et d'en déduire diverses caractéristiques (existence de la molécule, nature σ et/ou π des liaisons, bilan énergétique des interactions, distance internucléaire d'équilibre r_e).

Configurations électroniques des molécules dans leur état fondamental

Étudions successivement les molécules diatomiques homonucléaires correspondant aux éléments de la seconde période.

• Li_2 : σ_{sz}^2

L'indice de liaison est égal à 1 ; les deux électrons de valence de la molécule sont décrits par une O.M. σ (*doc.* 27). La liaison entre les deux atomes est une liaison σ. Ne possédant pas d'électrons célibataires, la molécule est diamagnétique, ce qui est conforme à l'expérience.

|C=C|

Doc. 28 Dans la représentation de Lewis en accord avec la configuration électronique moléculaire, les deux liaisons entre les atomes sont des liaisons π et la règle de l'octet n'est pas vérifiée.

• Be_2 : $\sigma_{sz}^2\ \sigma_{sz}^{*2}$

L'O.M. σ liante et l'O.M. σ^* antiliante décrivant chacune deux électrons, l'énergie électronique de l'édifice diatomique est donc supérieure à l'énergie électronique des atomes isolés et il en est de même de l'énergie totale ($E_{élec} + E_{nuc}$). La molécule de dibéryllium n'existe pas car elle est moins stable que deux atomes de béryllium isolés.

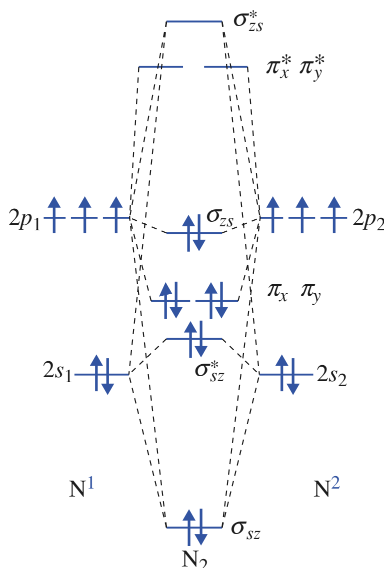
Ce résultat est cohérent avec la valeur nulle de l'indice de liaison : ($I = \frac{1}{2} \times (2\text{-}2) = 0$). Ceci est conforme à l'expérience : le corps simple correspondant à l'élément béryllium est monoatomique à l'état gazeux.

• B_2 : $\sigma_{sz}^2\ \sigma_{sz}^{*2}\ \pi_x^1\ \pi_y^1$

Les deux électrons décrits par l'O.M. σ_{sz}^* antiliante compensent approximativement les effets des deux électrons décrits par l'O.M. liante σ_{sz}. Il y a donc deux demi-liaisons π pour assurer la cohésion de la molécule. Les deux électrons correspondants, décrits par deux O.M. différentes et de même énergie, sont célibataires et de spins parallèles, conformément à la règle de Hund : la molécule est paramagnétique, conformément aux résultats expérimentaux. L'indice de liaison est égal à 1. Il est difficile de donner une représentation de Lewis de la molécule cohérente avec sa configuration électronique à cause de ces « demi-liaisons ».

• C_2 : $\sigma_{sz}^2\ \sigma_{sz}^{*2}\ \pi_x^2\ \pi_y^2$

Les deux électrons décrits par l'O.M. σ_{sz}^* antiliante compensent approximativement les effets des deux électrons décrits par l'O.M. liante σ_{sz}. Ce sont deux liaisons π qui assurent la cohésion de l'édifice. L'indice de liaison est effectivement égal à 2 (*doc.* 28). La molécule est diamagnétique.



Doc. 29 Diagramme énergétique des O.M. de la molécule de diazote.

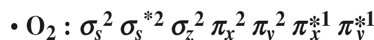
• N_2 : $\sigma_{sz}^2\ \sigma_{sz}^{*2}\ \pi_x^2\ \pi_y^2\ \sigma_{zs}^2$

L'énergie de l'O.M. σ_{sz} est bien plus basse que celle des O.A. 2s de l'atome d'azote, le doublet décrit par l'O.M. σ_{sz} est fortement liant. Les énergies des O.M. σ_{sz}^* et σ_{zs} sont assez proches de celles des O.A. des atomes d'azote : ces O.M. σ_{sz}^* et σ_{zs} sont considérées comme non liantes car l'occupation des niveaux d'énergie correspondants ne provoquent pas de stabilisation ou de déstabilisation de l'édifice (*doc.* 29).



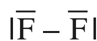
Doc. 30 Représentation de Lewis du diazote.

Ce fait est confirmé expérimentalement ; les résultats correspondants sont exposés au *paragraphe* 3.5. Les deux doublets non liants sont donc d'énergie différente. La liaison entre les deux atomes résulte d'une liaison σ et de deux liaisons π. Il y a donc accord avec la représentation de Lewis établie au *chapitre* 2 (*doc.* 30). L'indice de liaison est égal à 3 et la molécule est diamagnétique.

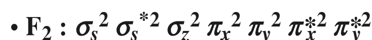


• O_2 : $\sigma_s^2\ \sigma_s^{*2}\ \sigma_z^2\ \pi_x^2\ \pi_y^2\ \pi_x^{*1}\ \pi_y^{*1}$

Les deux électrons décrits par l'O.M. σ_s* antiliante compensent approximativement les effets de deux des quatre électrons décrits par les O.M. liantes σ_s et σ_z ; il en résulte une liaison σ. Les deux électrons décrits par les O.M. π* annulent les effets liants de deux des quatre électrons décrits par les O.M. π_x et π_y : il en résulte deux demi-liaisons π. Comme pour le dibore, il est difficile de donner une représentation de ces « demi-liaisons ». La représentation de Lewis classique est en accord avec l'indice de liaison, égal à 2, mais elle ne décrit pas le caractère paramagnétique de la molécule, correspondant à l'existence des deux électrons célibataires décrits par les O.M. π*.

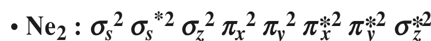


Doc. 31 Représentation de Lewis du difluor.



• F_2 : $\sigma_s^2\ \sigma_s^{*2}\ \sigma_z^2\ \pi_x^2\ \pi_y^2\ \pi_x^{*2}\ \pi_y^{*2}$

Les deux électrons décrits par l'O.M. σ_s* antiliante compensent les effets de deux des quatre électrons décrits par les O.M. liantes σ_s et σ_z . L'ensemble correspond à une liaison σ. Les deux doublets d'électrons décrits par les O.M. π_x et π_y compensent approximativement les effets des deux doublets d'électrons décrits par les O.M. π_x^* et π_y^*. L'indice de liaison est égal à 1, la molécule est diamagnétique. La représentation de Lewis établie au *chapitre* 2 est donc en accord avec cette description (*doc.* 31).



• Ne_2 : $\sigma_s^2\ \sigma_s^{*2}\ \sigma_z^2\ \pi_x^2\ \pi_y^2\ \pi_x^{*2}\ \pi_y^{*2}\ \sigma_z^{*2}$

Avec un indice de liaison égal à zéro et un bilan énergétique des interactions défavorable, la molécule de dinéon n'existe pas, ce qui est conforme aux résultats expérimentaux : le corps simple correspondant à l'élément néon est monoatomique à l'état gazeux.

Le *document* 32 ci-dessous résume les résultats obtenus.

A_2	$N_e = \sum n_e$	configuration	magnétisme	I	type	D_{AA} (kJ/mol)	d_e (pm)
Li_2	2	σ_{sz}^2	D	1	1 σ	104	267
Be_2	4	$\sigma_{sz}^2\sigma_{sz}^{*2}$	—	0	—	—	—
B_2	6	$\sigma_{sz}^2\sigma_{sz}^{*2}\pi_x^1\pi_y^1$	P	1	1 π	288	158
C_2	8	$\sigma_{sz}^2\sigma_{sz}^{*2}\pi_x^2\pi_y^2$	D	2	2 π	627	131
N_2	10	$\sigma_{sz}^2\sigma_{sz}^{*2}\pi_x^2\pi_y^2\sigma_{zs}^2$	D	3	1 σ + 2 π	940	111
O_2	12	$\sigma_s^2\sigma^{*2}\sigma_z^2\pi_x^2\pi_y^2\pi_x^{*1}\pi_y^{*1}$	P	2	1 σ + 1 π	493	121
F_2	14	$\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\sigma_z^2\pi_x^2\pi_y^2\pi_x^{*2}\pi_y^{*2}$	D	1	1 σ	150	142
Ne_2	16	$\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\sigma_z^2\pi_x^2\pi_y^2\pi_x^{*2}\pi_y^{*2}\sigma_z^{*2}$	—	0	—	—	—

Doc. 32 Caractéristiques des molécules A_2. Avec un indice de liaison nul, les molécules Be_2 et Ne_2 n'existent pas.

L'étude des valeurs numériques présentées dans le *document* 32 montre que plus l'indice de liaison est élevé, plus l'énergie de liaison (énergie qu'il faut fournir pour casser la molécule A_2 gazeuse, c'est-à-dire pour obtenir les deux atomes A gazeux) est importante et la longueur séparant les deux noyaux dans la molécule petite.

Nous pouvons noter que les molécules de difluor et de dilithium ont des indices de liaison identiques mais des énergies de liaison différentes. Ceci peut être expliqué avec la différence de l'extension spatiale des O.A. des atomes de lithium et de fluor : le rayon atomique d'un atome de lithium (élément du début de la seconde période) est plus grand que le rayon atomique d'un atome de fluor (avant dernier élément de la seconde période). Le recouvrement des O.A. qui interagissent est donc plus efficace dans le cas du fluor que dans celui du lithium.

L'analyse de ces diagrammes d'orbitales moléculaires permet aussi de prévoir l'évolution de la distance de liaison dans un édifice diatomique homonucléaire lorsque cet édifice perd ou gagne un ou des électrons.

Ainsi :

• dans la molécule de diazote N_2 de configuration électronique :

$$\sigma_{sz}{}^2\ \sigma_{sz}^{*2}\ \pi_x{}^2\ \pi_y{}^2\ \sigma_{zs}{}^2$$

d'indice de liaison $I = 3$, la longueur de liaison est égale à $d = 110$ pm ;

• dans l'ion N_2^+, de configuration électronique :

$$\sigma_{sz}{}^2\ \sigma_{sz}^{*2}\pi_x{}^2\ \pi_y{}^2\ \sigma_{zs}{}^1$$

d'indice de liaison $I' = \frac{1}{2} \times (7 - 2) = 2{,}5$, la longueur de liaison est égale à $d' = 112$ pm. L'indice de liaison de N_2^+ est inférieur à celui de N_2, la distance d'équilibre entre les deux noyaux dans N_2 est inférieure à celle dans N_2^+.

***Pour s'entraîner :* ex. 7 et 8**

3.4 • Cas des molécules diatomiques hétéronucléaires

Les résultats obtenus pour les molécules diatomiques homonucléaires A_2 sont généralisables aux autres molécules et en particulier aux molécules diatomiques hétéronucléaires AB.

Présentons les principaux résultats correspondant à l'étude de tels édifices.

L'interaction de deux O.A. χ_1 et χ_2 d'énergies différentes mais de même symétrie par rapport aux éléments de symétrie de la molécule (l'axe de la liaison dans ce cas), conduit à la formation :

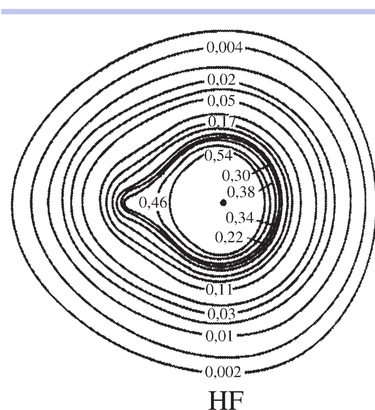
• d'une O.M. liante φ, $\varphi = c_{11} \cdot \chi_1 + c_{12} \cdot \chi_2$;

• et d'une O.M. antiliante φ^*, $\varphi^* = c_{21} \cdot \chi_1 + c_{22} \cdot \chi_2$.

Cette interaction est d'autant plus forte que le recouvrement de ces deux O.A. est plus important et que la différence entre leurs niveaux d'énergie est plus faible.

Dans l'O.M. liante, le coefficient le plus important est celui de l'O.A. d'énergie la plus basse alors que dans l'O.M. antiliante c'est celui de l'O.A. d'énergie la plus élevée. Ces différences de coefficient vont se traduire par des différences de densité électronique existant au voisinage des deux atomes dans la molécule (*doc.* 33)

Le *document* 34, page suivante, présente le diagramme énergétique des O.M. obtenues ainsi que leur représentation conventionnelle.

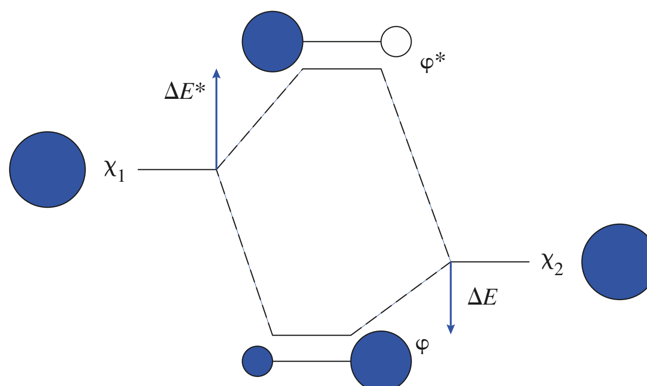


Doc. 33 Les lignes d'isodensité électronique montrent que la densité électronique est plus importante au voisinage de l'atome de fluor qu'au voisinage de l'atome d'hydrogène.

Doc. 34 La représentation conventionnelle des O.M. permet de comparer les coefficients des combinaisons linéaires les définissant :

$0 < c_{11} < c_{12}$

$c_{22} < 0 < c_{21}$ et $|c_{22}| < c_{21}$



L'orbitale moléculaire liante est toujours stabilisée ($\Delta E < 0$) par rapport à l'orbitale atomique d'énergie la plus basse alors que l'orbitale moléculaire antiliante est déstabilisée ($\Delta E^* > 0$) par rapport à l'orbitale atomique d'énergie la plus haute. La stabilisation est toujours plus faible que la déstabilisation : $|\Delta E| < \Delta E^*$.

APPLICATION 4

Configuration électronique de la molécule de fluorure d'hydrogène

1) *Déterminer la configuration électronique des atomes de fluor (Z = 9) et d'hydrogène (Z= 1) dans leur état fondamental. Quelles sont les O.A. de valence de ces atomes ?*

2) *Sachant que, pour l'atome de fluor, l'énergie de l'O.A.* 2s *vaut* – 40,1 eV *et celle des O.A.* 2p *vaut* – 18,6 eV *et connaissant les propriétés de symétrie de ces O.A., quelles sont les interactions entre O.A. de l'hydrogène et O.A. du fluor à prendre en compte lors de l'établissement du diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule de fluorure d'hydrogène ?*

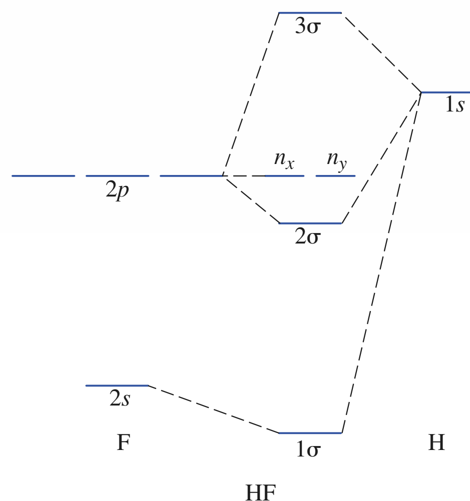
3) *On obtient en fait le diagramme énergétique représenté ci-contre.*

Quelle est la configuration électronique de la molécule de fluorure d'hydrogène dans son état fondamental ?

4) *Pourquoi les O.M.* n_x *et* n_y *sont-elles considérées comme non liantes ?*

5) *Faire le lien entre cette configuration et la représentation de Lewis de la molécule.*

6) *Dans la combinaison linéaire définissant l'O.M.* 2σ, *quelle est l'O.A. qui possède le plus gros coefficient? Ce fait peut-il être relié à la polarité de cette molécule ?* (χ(F) > χ(H)).



1) Pour l'atome d'hydrogène : $\mathbf{1s^1}$. L'O.A. **1s** est l'O.A. de valence.

Pour l'atome de fluor : $\mathbf{1s^2 2s^2 2p^5}$. Les O.A. **2s** et **2p** sont les O.A. de valence.

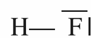
2) Deux O.A. peuvent interagir lorsqu'elles ont les mêmes propriétés de symétrie par rapport à l'axe de la liaison, ce qui est le cas pour les **O.A. 1s(H) et 2s(F)** ainsi que pour les O.A. **1s(H) et** $\mathbf{2p_z}$**(F)**. L'O.A. 1s(H) n'interagit pas avec les O.A. $2p_x$(F) ou $2p_y$(F) qui lui sont orthogonales.

Le recouvrement est d'autant plus efficace que les énergies des O.A. qui interagissent sont plus proches : on peut donc considérer, en première approximation, la seule interaction de $1s$(H) et $2p_z$(F).

3) Le nombre total d'électrons de valence à prendre en compte est égal à 7 + 1 = 8. La configuration électronique de la molécule de fluorure d'hydrogène dans son état fondamental s'en déduit : $\mathbf{1\sigma^2\ 2\sigma^2 n_x^2 n_y^2}$.

4) Les O.A. **$2p_x$ et $2p_y$ du fluor n'interagissent pas avec l'O.A. $1s$(H)** : elles sont donc entièrement développées sur le seul atome de fluor et constituent les O.M. non liantes n_x et n_y(*).

5) Avec quatre doublets d'électrons de valence à placer, la représentation de Lewis de la molécule s'écrit :



La liaison simple entre H et F correspond à l'O.M. 2σ. L'O.M. 1σ d'énergie très voisine de celle de l'O.A. $2s$ de l'atome de fluor peut être considérée comme non liante. Les trois doublets libres de F correspondent donc aux O.M. non liantes 1σ, n_x et n_y.

6) L'O.M. 2σ est plus proche en énergie de l'O.A. $2p_z$(F) que de l'O.A. $1s$(H) : le coefficient de l'O.A. $2p_z$(F) est donc plus important que celui de l'O.A. $1s$(H) dans la combinaison linéaire qui définit l'O.M. 2σ à partir de ces deux O.A. Par conséquent, le doublet d'électrons décrit par l'O.M. 2σ sera plus proche du noyau de fluor que de celui d'hydrogène (*doc.* 33) ; ce qui est en accord avec la polarisation de la liaison que l'on peut prévoir par comparaison des électronégativités du fluor et de l'hydrogène.

(*) On appelle orbitale non liante une orbitale moléculaire au même niveau d'énergie que dans l'atome.

Pour s'entraîner : ex. 9

3.5 • Spectroscopie photoélectronique

La spectroscopie photoélectronique aussi appelée **s**pectroscopie **é**lectronique pour **a**nalyse **c**himique (**E.S.C.A.** pour **e**lectronic **s**pectroscopy for **c**hemical **a**nalysis), permet de déterminer les niveaux d'énergie moléculaire.

Elle utilise des photons d'énergie élevée, de l'ordre du millier d'électronvolt, afin d'arracher des électrons à des molécules d'une substance prise à l'état gazeux. La mesure de l'énergie cinétique des électrons arrachés permet de déterminer les énergies d'ionisation de ces molécules.

Dans un spectre E.S.C.A., une bande fine correspond à l'arrachement d'électrons décrits par une O.M. non liante alors que les bandes multiples correspondent à l'arrachement d'électrons décrits par des O.M. liantes ou antiliantes.

Si l'ionisation de ces molécules ne s'accompagne pas de réorganisation électronique (cf *chap.* 9 § 6.3.3.), les énergies d'ionisation mesurées permettent de déterminer les énergies des O.M. occupées dans les molécules étudiées.

Ainsi, l'énergie de première ionisation de la molécule de dihydrogène est égale à 15,45 eV alors que celle de l'atome d'hydrogène vaut 13,6 eV. Ces résultats montrent que les électrons décrit par l'O.M. σ_s de la molécule de dihydrogène sont plus liés aux noyaux d'hydrogène que ne l'est l'électron décrit par l'O.A. $1s$ au noyau de l'atome d'hydrogène.

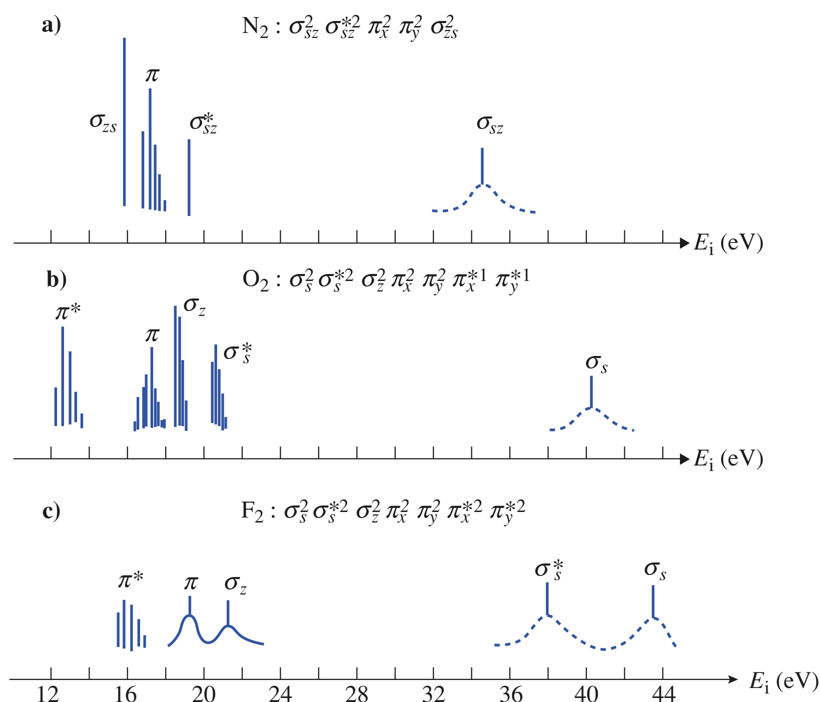
Le *document* 35, page suivante, présente les spectres photoélectroniques des molécules diatomiques homonucléaires les plus stables de la seconde période, les molécules de diazote, de dioxygène et de difluor.

Les énergies d'ionisation mesurées sont sensiblement égales aux valeurs absolues des énergies des O.M. mises en jeu.

Ces spectres permettent de retrouver le caractère corrélé ou non des diagrammes d'O.M. correspondants.

Ils montrent, de plus, que seule la molécule de diazote possède des O.M. non liantes puisque seul son spectre présente deux bandes d'absorption fines, correspondant aux O.M. $\sigma_{sz}*$ et σ_{zs}, caractéristiques des O.M. non liantes.

Doc. 35 Spectres photoélectroniques des molécules N_2, O_2 et F_2.



4 Spectroscopie U.V.

4.1 • Squelette sigma d'une molécule

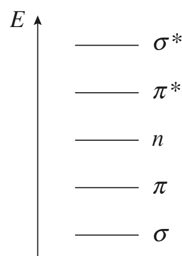
La méthode utilisée pour déterminer les O.M. des molécules diatomiques et pour établir les diagrammes énergétiques correspondants peut être généralisée pour des molécules d'atomicité plus importante.

Les O.M. obtenues par recouvrement axial d'O.A. sont appelées O.M. sigma. L'ensemble des O.M. σ liantes constitue le squelette sigma de la molécule.

Les O.M. obtenues par recouvrement latéral d'O.A. sont appelées O.M. π. Ces O.M. possèdent un plan nodal passant par les noyaux atomiques mis en jeu.

Le recouvrement axial (de type σ) étant plus efficace que le recouvrement latéral (de type π), l'énergie des O.M. σ liantes est souvent plus basse que l'énergie des O.M. π liantes.

Comme cela a été vu dans le cas de la molécule de diazote, certains électrons sont décrits par des O.M. non liantes qui sont alors développées sur un seul des atomes de la molécule ; ces O.M. ont une énergie égale à l'énergie des O.A. correspondantes de cet atome.



Doc. 36 Représentation schématique de l'ordre relatif des niveaux d'énergie des différentes O.M. envisageables.

Il est ainsi possible d'établir un diagramme énergétique des O.M. et d'en déduire, connaissant le nombre d'électrons de valence de la molécule, la configuration électronique de cette molécule dans son état fondamental.

Le *document* 36 présente schématiquement l'ordre relatif des niveaux d'énergie des différents types d'O.M., lorsque ces O.M. existent.

Dans les systèmes conjugués tels que l'ozone, le dioxyde de soufre, le butadiène, le benzène, … la molécule est plane. Le plan de la molécule constitue un plan de symétrie. Les O.M. symétriques par rapport à ce plan sont les O.M. σ ; elles sont obtenues par combinaison linéaire d'O.A. symétriques par rapport à ce plan. Les O.M. π sont antisymétriques par rapport à ce plan ; elles sont obtenues par combinaison linéaire d'O.A. antisymétriques par rapport à ce plan. L'étude de ces systèmes sera développée en deuxième année.

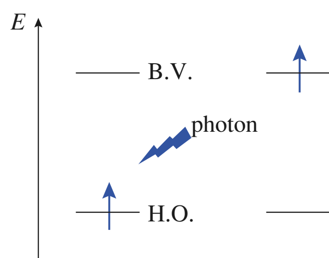
4.2 • Orbitales frontières

Les orbitales moléculaires des espèces chimiques sont très importantes et permettent d'interpréter leur réactivité chimique. Parmi elles, deux orbitales moléculaires jouent un rôle particulier :

- **l'O.M. occupée d'énergie la plus haute est appelée H.O.** (pour orbitale d'énergie la plus **h**aute **o**ccupée) ;
- **l'O.M. vacante d'énergie la plus basse est appelée B.V.** (pour orbitale d'énergie la plus **b**asse **v**acante).

L'ensemble de ces orbitales constitue les **orbitales frontières** de l'édifice polyatomique.

Ainsi, pour la molécule de diazote dont le diagramme d'orbitales moléculaires est donné au *document* 29, la H.O. est l'orbitale moléculaire σ_{zs} et les B.V. sont les O.M. π_x* ou π_y*.



Doc. 37 Absorption d'un photon d'énergie ε :
$\varepsilon = E$(état excité) $- E$(état fondamental)

4.3 • Spectroscopie U.V.-visible

Dans la spectroscopie U.V.- visible, des photons d'énergie comprise entre 1,6 eV et 120 eV (ces photons correspondent à des rayonnements monochromatiques de longueur d'onde dans le vide comprises entre 10 nm et 750 nm) sont absorbés par des molécules, à l'état gazeux ou en solution dans un solvant inerte, et provoquent leur excitation à partir de leur état fondamental.

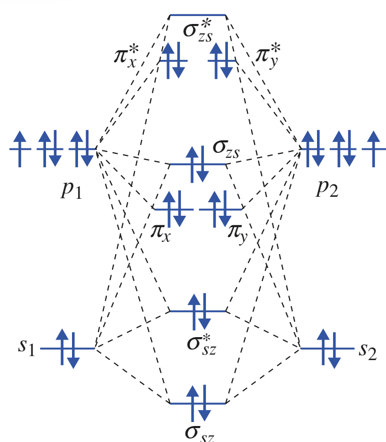
L'absorption d'un tel photon entraîne le passage d'un électron décrit par la H.O. (orbitale d'énergie la plus haute occupée) vers la B.V. (pour orbitale d'énergie la plus basse vacante) (*doc.* 37).

Le passage de l'électron de la H.O. à la B.V. fait passer la molécule de son état fondamental à un état excité : l'énergie du photon est égale à la différence entre les énergies des deux états considérés.

L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu correspond à celui de l'énergie des photons U.V.-visible(*).

(*) On observe en fait des bandes d'absorption car la variation de l'énergie électronique de la molécule s'accompagne de la variation de l'énergie de vibration et de rotation de la molécule. On repère la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption

■ Ainsi, les molécules de dihalogènes (F_2, Cl_2, Br_2 et I_2) ont pour H.O. les O.M. π* et pour B.V. l'O.M. σ* (doc. 38, page suivante). L'évolution de la couleur observée pour les molécules de dihalogènes *à l'état gazeux* peut être corrélée à l'évolution de la différence d'énergie entre la H.O. et la B.V.



Doc. 38 Diagramme énergétique des O.M. des molécules de dichlore. Dans le cas de la molécule de difluor, le diagramme des orbitales moléculaires est non corrélé.

• Le difluor F_2 est pratiquement incolore ; l'absorption a lieu dans le domaine de l'ultraviolet.

• Le dichlore Cl_2 est jaunâtre car l'absorption a lieu en partie dans le domaine des radiations visibles de couleur violet, couleur complémentaire du jaune (*doc*. 39).

• Le dibrome est rouge car l'absorption a lieu dans le domaine des radiations vertes.

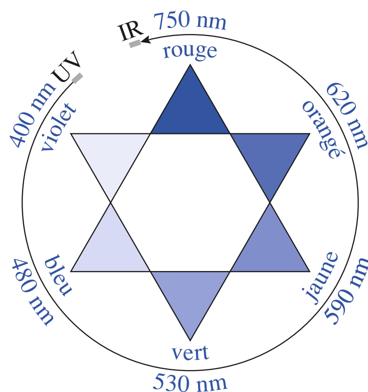
• Le diiode est violet car l'absorption a lieu dans le domaine des radiations jaunes.

Ainsi, puisque la longueur d'onde associée au photon absorbé augmente du difluor au diiode, l'énergie du photon absorbé diminue dans cet ordre. Par conséquent, la différence d'énergie entre la H.O. et la B.V. diminue du difluor au diiode.

■ D'autres transitions peuvent être observées selon la nature de la H.O. et de la B.V. :

• *Transition* $\sigma \rightarrow \sigma^*$

Pour les alcanes qui ne comportent que des liaisons simples C-C ou C-H, la H.O. est une O.M. σ et la B.V. est une O.M. σ^*. La différence d'énergie entre la H.O. et la B.V. est alors importante et la longueur d'onde des photons correspondants est située dans l'U.V. lointain, vers 130 nm : c'est pourquoi les molécules d'alcanes sont incolores. Les alcanes peuvent être utilisés comme solvants lors de l'étude en U.V. d'autres constituants absorbant dans l'U.V. plus proche.



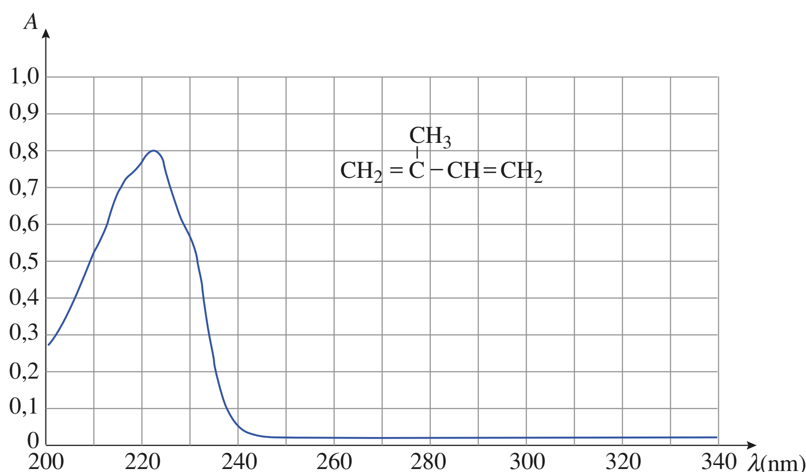
Doc. 39 Une espèce colorée absorbe généralement principalement les radiations de couleur complémentaire, située à l'opposée de leur couleur dans l'étoile des couleurs.

• *Transition* $\pi \rightarrow \pi^*$

Pour les molécules possédant des liaisons *π*, un électron décrit par une O.M. *π* peut être transféré vers une O.M. π^* vacante. Les photons mis en jeu ont des longueurs d'onde dans le vide plus grandes, voisines de 200 nm ou supérieures à cette valeur.

Ainsi l'éthylène $H_2C{=}CH_2$ absorbe vers 170 nm et le 2-méthylbuta-1,3-diène CH_3-HC=CH–HC=CH_2, dans lequel les deux doubles liaisons sont conjuguées (*cf. chap*. 2, § 2.2.), absorbe vers 220 nm (*doc*. 40) .

Doc. 40 Spectre d'absorption du 2-méthylbuta-1,3-diène en solution dans le méthanol. ▶

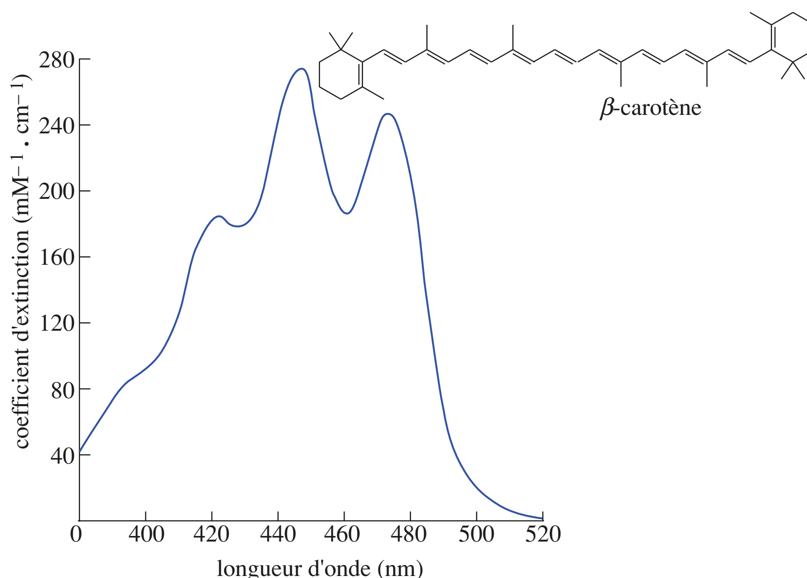


Ce résultat est général :

Plus il y a de doubles liaisons conjuguées dans une molécule, plus la longueur d'onde des photons absorbés est grande.

Ainsi le β-carotène est orange, ce qui correspond à une absorption vers 450 nm (*doc*. 41).

Doc. 41 Spectre d'absorption du *β*-carotène. Le *β*-carotène, orangé, absorbe principalement les radiations bleues, le bleu étant la couleur complémentaire de l'orange.



• *Transition* $n \to \sigma^*$

Pour les alcools *R*OH, les amines (*R*NH_2 pour les amines primaires) les étheroxydes *ROR*', un électron décrit par une O.M. non liante, correspondant à un des doublets non liants portés par l'atome d'oxygène ou au doublet non liant de l'atome d'azote, peut être excité et transféré vers un niveau correspondant à une O.M. σ^* vacante. Les photons correspondants ont une longueur d'onde voisine de 200 nm, correspondant à la limite du proche U.V.

• *Transition* $n \to \pi^*$

Pour les aldéhydes et les cétones, la présence d'une double liaison C=O et l'existence de deux doublets non liants, d'énergie différente, sur l'atome d'oxygène entraîne la possibilité d'une transition d'un électron décrit par l'O.M. non liante d'énergie la plus élevée vers une O.M. π^* . La bande d'absorption correspondante se situe vers 290 nm.

Ainsi, les possibilités de transition électronique sont très variées et dépendent de la structure des molécules. Les résultats obtenus en spectroscopie U.V.-visible confirment la validité du modèle C.L.O.A. utilisé pour établir les diagrammes d'orbitales moléculaires.

L'absorbance des composés dans le domaine des radiations visibles (de 400 nm à 750 nm) et du proche ultraviolet (de 185 nm à 400 nm) est utilisée en analyse quantitative par application de la loi de Beer Lambert (*cf. annexe* 1).

***Pour s'entraîner :* ex. 11 et 17**

CQRF

Définitions

- ***Orbitale moléculaire :*** Fonction d'onde moléculaire φ_i décrivant la position des électrons de valence d'une molécule et résultant d'une combinaison linéaire des fonctions monoélectroniques χ_j des divers atomes :

$$\varphi_\iota = \sum c_{ij} \cdot \chi_j$$

Les coefficients c_{ij} représentent la contribution respective des diverses orbitales χ_j à l'orbitale moléculaire (O.M.) normée φ_i, ($\sum c_{ij}^2 = 1$).

- ***Orbitale liante φ_+ :*** O.M. présentant un renforcement de la probabilité de présence de l'électron dans la zone internucléaire et stabilisée par rapport aux O.A. qui interagissent.
- ***Orbitale antiliante φ_- :*** O.M. présentant une annulation de la probabilité de présence de l'électron dans la zone internucléaire et déstabilisée par rapport aux O.A. qui interagissent.
- ***Orbitale non liante :*** orbitale moléculaire d'énergie égale à celle de l'O.A. de l'atome correspondant.
- ***Orbitales σ et σ^* :*** paire d'O.M., respectivement liante et antiliante, présentant une symétrie de révolution passant par l'axe internucléaire $A^1 - A^2$.
- ***Orbitales π et π^* :*** paire d'O.M., respectivement liante et antiliante, présentant un plan nodal passant par l'axe internucléaire $A^1 - A^2$.

Règle de construction des diagrammes O.M.

- ***Règle 1 :*** Les O.A. qui interagissent doivent conduire à un *recouvrement maximum*. Elles doivent donc avoir la même symétrie par rapport aux éléments de symétrie de la molécule.
- ***Règle 2 :*** Les O.A. qui interagissent doivent avoir des *énergies comparables*.
- ***Règle 3 :*** Le nombre d'O.M. formées est *toujours égal* au nombre d'O.A. qui interagissent.
- ***Règle 4 :*** La déstabilisation d'une O.M. antiliante est supérieure à la stabilisation de l'O.M. liante associée.
- ***Règle 5 :*** La position relative des O.M. *dépend des énergies* des O.A. de départ.

Cas des molécules diatomiques homonucléaires A_2

Selon le recouvrement des O.A. de valence $2s$ et $2p_z$, et donc selon les atomes mis en jeu, deux types de diagrammes énergétiques des O.M. peuvent être obtenus :

Diagramme non corrélé
pour O, F et Ne
(pas d'interaction entre les O.A. $2s$ et $2p_z$)

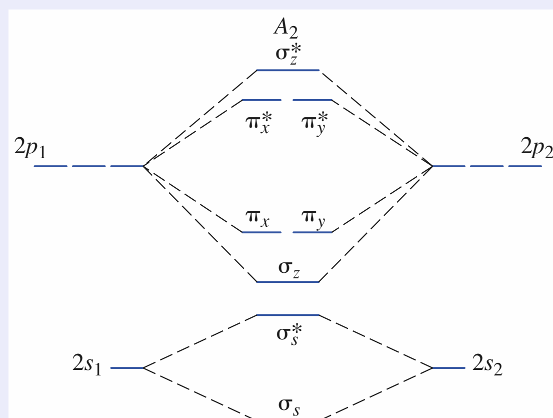
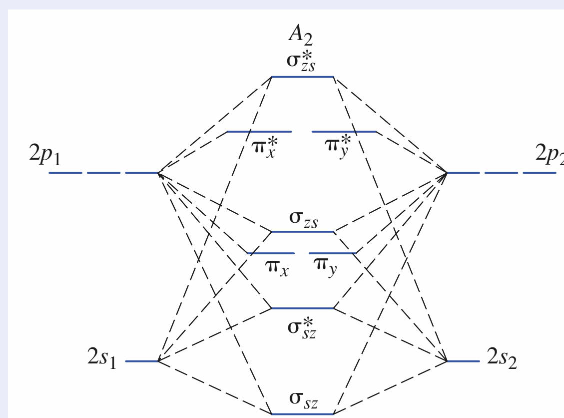


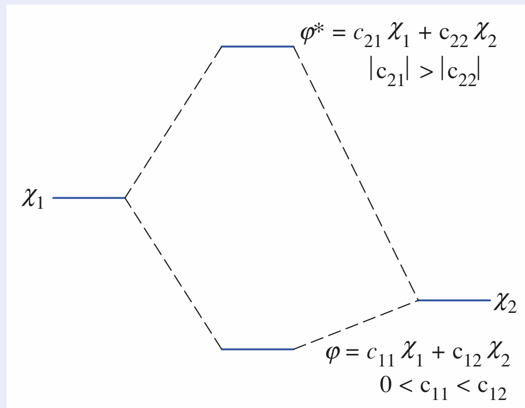
Diagramme corrélé
pour les autres atomes des seconde et troisième
périodes de la classification périodique
(interaction entre les O.A. $2s$ et $2p_z$)



Cas des molécules diatomiques hétéronucléaires *AB*

L'énergie des O.A. dépend des atomes. Dans l'O.M. liante φ, le coefficient le plus important est celui de l'O.A. d'énergie la plus basse alors que dans l'O.M. antiliante φ^*, c'est celui de l'O.A. d'énergie la plus élevée.

La stabilisation de l'O.M. liante, par rapport à l'O.A. d'énergie la plus basse, est toujours plus faible que la déstabilisation de l'O.M. antiliante, par rapport à l'O.A. d'énergie la plus élevée.



Caractéristiques

- ***Indice de liaison***

L'indice de liaison I est égal à la demi-différence entre le nombre N d'électrons décrits par des O.M. liantes et le nombre N^* d'électrons décrits par des O.M. antiliantes :

$$I = \frac{1}{2}(N - N^*)$$

Si l'indice de liaison est nul la molécule considérée n'existe pas.

Plus l'ordre de liaison est élevé, plus l'édifice correspondant est stable.

- ***Orbitales frontières***

L'O.M. occupée, d'énergie la plus haute, est appelée H.O., orbitale la plus **h**aute **o**ccupée ; l'O.M. vacante, d'énergie la plus basse, est appelée B.V, orbitale la plus **b**asse **v**acante.

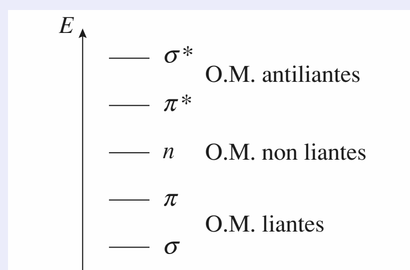
Spectroscopie U.V.-visible

Les photons U.V.-visible ont des longueurs d'onde dans le vide comprises entre 10 nm et 400 nm pour le domaine des radiations ultraviolettes et 400 nm et 800 nm pour le domaine des radiations visibles.

Ces photons peuvent être absorbés par les molécules ; cette absorption provoque la transition d'un électron occupant la H.O. vers la B.V.

L'ordre des énergies des O.M. est généralement tel que les principales transitions envisageables sont les transitions :

$\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $\pi^* \rightarrow \sigma^*$, …



Exercices

Applications directes du cours

1 Q.C.M.

Indiquer la (ou les) bonne(s) réponses parmi celles proposées :

1 • Pour construire une O.M., il faut faire interagir :
a. toutes les O.A. des atomes mis en jeu ;
b. les O.A. d'énergie comparable ;
c. les O.A. ayant les mêmes propriétés de symétrie par rapport à l'axe de la liaison ;
d. les O.A. dont le recouvrement est non nul.

2 • Ont la même énergie :
a. les O.M. liantes d'une molécule ;
b. les O.M. π_x et π_y ;
c. les O.M. dégénérées.

3 • La B.V. :
a. est une O.M. antiliante ;
b. est une O.M. inoccupée ;
c. est l'O.M. inoccupée de plus faible énergie ;
d. est l'O.M. antiliante de plus basse énergie.

4 • Le nombre d'O.M. nécessaire à la description de la molécule est égal :
a. au nombre d'électrons de valence de la molécule ;
b. au nombre des O.A. des atomes de la molécule ;
c. au nombre des O.A. de valence des atomes de la molécule ;
d. au nombre des O.A. de valence réellement occupées.

2 Interaction entre deux O.A.

1 • La fonction d'onde qui décrit l'orbitale moléculaire liante de la molécule de dihydrogène s'exprime sous la forme :

$$\sigma_s = 0{,}555\ (1s_1 + 1s_2)$$

a. Calculer la valeur de l'intégrale de recouvrement S entre les orbitales $1s_1$ et $1s_2$.
b. En déduire l'expression analytique de la fonction d'onde antiliante σ_s^*.

2 • L'ion diatomique H_2^+ se caractérise par une stabilisation d'énergie de $-255\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et une intégrale d'échange $\beta_{12} = -12{,}1$ eV.
a. Déterminer la valeur de l'intégrale de recouvrement S' entre les orbitales $1s_1$ et $1s_2$. Comparer S et S'.
b. En déduire l'évolution de la distance internucléaire $d_{\text{H-H}}$ lors de l'ionisation de la molécule H_2.

Données : $\Delta E_{\sigma_s} = \dfrac{\beta_{12} - S\,.\,E_{1s}}{1 + S}$; $E_{1s} = -13{,}6$ eV.

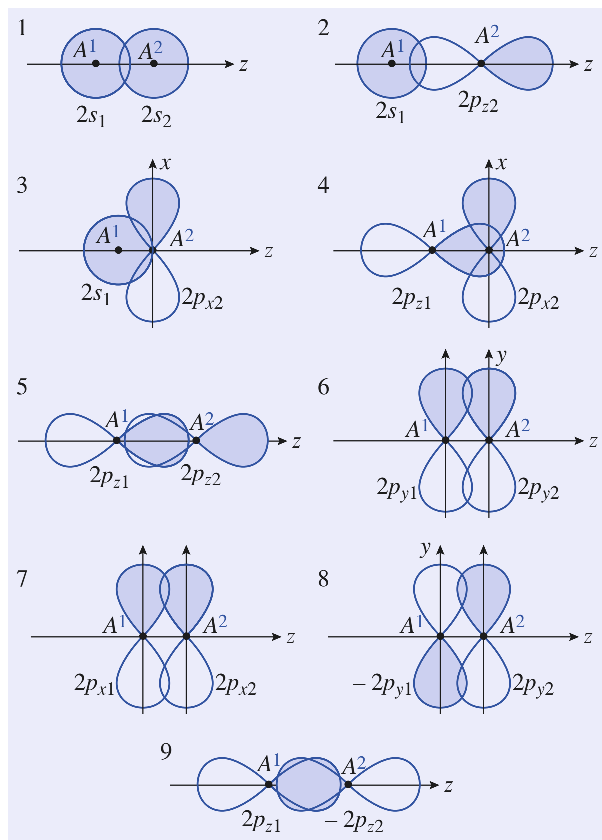
3 L'hélium

1 • a. Établir la configuration électronique de la molécule de dihélium.
b. En déduire l'indice de liaison de cette molécule. Conclure.

2 • Envisager tous les cations He_2^{z+} qui peuvent exister, déterminer leur ordre de liaison et les classer par ordre croissant de stabilité. Comment évolue la distance entre les deux noyaux d'hélium dans ces édifices ?

4 Intégrale de recouvrement

Parmi les situations proposées ci-dessous :
a. Quelles sont les O.A. dont le recouvrement est nul ?
b. Quelles sont les O.A. orthogonales ?
c. Quelles sont les O.A. dont l'interaction conduit à une O.M. σ ?
d. Quelles sont les O.A. dont le recouvrement conduit à une O.M. σ^* ?
e. Quelles sont les O.A. dont le recouvrement conduit à une O.M. π ?
f. Quelles sont les O.A. dont le recouvrement conduit à une O.M. π^* ?



5 La molécule de difluor

1 • Quelles sont les O.A. de valence de l'atome de fluor ($Z = 9$) ?

2 • Les O.A. 2*s* et 2*p* ont des énergies très différentes. Que peut-on en conclure ? **SOS**

3 • Construire le diagramme d'orbitales moléculaires pour la molécule de difluor.

4 • En déduire sa configuration électronique dans son état fondamental. La molécule est-elle paramagnétique ?

5 • Faire le lien avec sa représentation de Lewis et sa configuration électronique.

6 • Établir la configuration électronique des ions F_2^+ et F_2^-. Comparer les distances internucléaires d'équilibre dans la molécule et dans les ions F_2^+ et F_2^-. **SOS**

SOS : 2 • *S'intéresser aux diverses interactions possibles.*
6 • *Utiliser l'indice de liaison.*

6 Stabilité de molécules diatomiques homonucléaires

Les configurations électroniques des molécules diatomiques homonucléaires de la troisième période peuvent être décrites à l'aide de diagrammes d'orbitales moléculaires corrélés.

1 • Qu'est-ce qui caractérise un tel diagramme ? Dans quel cas obtient-on un tel diagramme ?

2 • a. Quelles sont les configurations électroniques des atomes d'argon ($Z(\text{Ar}) = 18$) ; chlore ($Z(\text{Cl}) = 17$) , soufre ($Z(\text{S}) = 16$) et phosphore ($Z(\text{P}) = 15$) ?

b. En déduire le diagramme d'orbitales moléculaires et la configuration électronique dans leur état fondamental des molécules suivantes :

α) Ar_2 ; β) Cl_2 ; γ) S_2 ; δ) P_2.

c. Déterminer l'indice de liaison de ces molécules et comparer leur stabilité.

d. Parmi ces molécules, quelles sont celles qui sont paramagnétiques ?

7 Caractéristiques de liaison

1 • Quelles sont les configurations électroniques des atomes de carbone ($Z(\text{C}) = 6$) et d'azote ($Z(\text{N}) = 7$) ?

2 • Pourquoi les configurations électroniques des molécules diatomiques homonucléaires et des ions correspondants doivent-elles être décrites à l'aide de diagrammes d'orbitales moléculaires corrélés ?

3 • En déduire la configuration électronique dans leur état fondamental des molécules et ions suivants et indiquer ceux qui sont paramagnétiques :

a. α) C_2^{2+} ; β) C_2 ; γ) C_2^{2-}.

b. α) N_2^{2+} ; β) N_2 ; γ) N_2^{2-}.

4 • Déterminer l'indice de liaison de ces espèces et comparer leur stabilité dans la série **a)** puis dans la série **b)**. Quelle est, dans chaque série, l'espèce dont l'énergie de liaison est la plus élevée ?
Que peut-on dire des longueurs de liaisons correspondantes ?

8 Le dioxygène et ses ions

1 • Construire le diagramme d'orbitales moléculaires pour la molécule O_2 ; seules seront prises en compte les orbitales atomiques de valence.
Remarque : dans le cas de la molécule de dioxygène, les orbitales atomiques se combinent deux à deux avec une bonne approximation. En particulier, il n'y a pas lieu d'envisager d'interaction entre l'orbitale 2*s* de l'un des atomes et l'une des orbitales 2*p* de l'autre.

2 • Cette molécule est-elle paramagnétique ou diamagnétique ?

3 • Calculer les indices de liaison pour la molécules O_2 et pour les ions moléculaires O_2^-, O_2^{2-} et O_2^+, sachant que l'indice de liaison, dans le cas d'une molécule homonucléaire diatomique, peut être défini simplement par $\dfrac{N_{\text{liant}} - N_{\text{antiliant}}}{2}$ où N_{liant} et $N_{\text{antiliant}}$ sont respectivement les nombres d'électrons peuplant les orbitales moléculaires liantes et antiliantes.
Justifier les valeurs expérimentales des longueurs de liaison données ci-après :

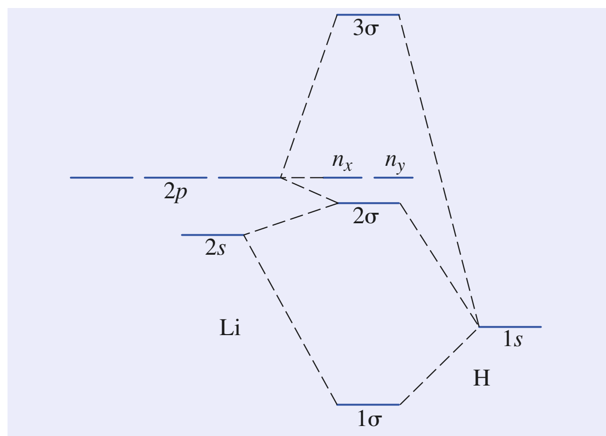
espèce chimique	O_2^{2-}	O_2^-	O_2	O_2^+
***d* (en pm)**	149	126	121	112

(D'après Concours CCP.)

9 La molécule d'hydrure de lithium

1 • Quelle est la configuration électronique des atomes d'hydrogène et de lithium ($Z = 3$) ? En déduire leurs orbitales atomiques de valence.

2 • Le diagramme d'interaction des O.A. de valence des atomes de lithium et d'hydrogène est donné page suivante.



a. Pourquoi l'O.A. 1*s* de l'atome d'hydrogène interagit-elle avec les O.A. 2*s* et $2p_z$ de l'atome de lithium et pas avec ses O.A. $2p_y$ ou $2p_x$?

b. Pourquoi les O.M. n_x et n_y sont des O.M. non liantes ?

3 • a. Établir la configuration électronique de la molécule d'hydrure de lithium.

b. Quel est son indice de liaison ?

c. La molécule est-elle paramagnétique ?

d. Sur quel atome, l'O.M. liante est-elle principalement développée ? Pourquoi ?

e. Proposer une représentation de Lewis pour cette molécule. Quelle sera la polarisation de la liaison ? **SOS**

SOS : *Chercher sur quel atome l'O.M. liante est le plus développée.*

10 Édifices diatomiques hétéronucléaires

Les espèces *AB*, qui mettent en jeu des éléments des deux premières périodes de la Classification périodique, peuvent être comparées en utilisant le diagramme d'O.M. corrélé des molécules A_2 .

1 • Prévoir la configuration électronique, l'indice de liaison et le caractère magnétique de :

a. BN ; **b.** CO ; **c.** CN ; **d.** CN^- ; **e.** NO ; **f.** NO^+ .

2 • Comparer les longueurs de liaison de deux espèces suivantes :

a. radical cyanogène CN et ion cyanure CN^- ;

b. ion nitrosyle NO^+ et oxyde d'azote NO ;

c. oxyde de carbone CO et nitrure de bore BN.

11 La molécule de diiode

1 • Quelle est la configuration électronique des atomes d'iode (Z = 53) ? En déduire les orbitales atomiques de valence de ces atomes.

2 • Le diagramme d'interaction des O.A. de valence des atomes d'iode est un diagramme corrélé. Que signifie ce terme ? Que peut-on en conclure quant à l'énergie des O.A. de valence de l'atome d'iode ?

3 • Déterminer la configuration de valence de la molécule de diiode et de l'ion I_2^+. Comparer l'indice de liaison de ces deux édifices. Dans lequel de ces édifices la distance internucléaire est la plus courte à l'équilibre ?

4 • a. Quelle est la configuration du premier état excité de la molécule de diiode ?

b. Une des radiations absorbées par le diiode gazeux a pour longueur d'onde λ = 537 nm. À quel domaine cette radiation appartient-elle ?

c. En fait, les radiations absorbées ont des longueurs d'onde voisine de celle-ci. Quelle est la couleur des vapeurs de diiode ?

d. Quelle est la différence d'énergie existant entre les états mis en jeu dans la transition électronique considérée ?

Données :

$h = 6{,}63 \,.\, 10^{-34}$ J.s ; $c = 3{,}00 \,.\, 10^8$ m . s^{-1} ;

1,00 eV = $1{,}60 \,.\, 10^{-19}$ J.

Utilisation des acquis

12 Étude de molécules diatomiques

1 • a. Rappeler le diagramme d'orbitales moléculaires (O.M.) de la molécule H_2. Préciser la forme des O.M.

b. Expliquer alors pourquoi l'ion H_2^{2-} n'est pas observé expérimentalement.

c. Comparer He_2 et H_2^{2-} . Justifier l'appellation gaz noble pour l'hélium.

2 • a. Justifier le fait que les interactions π soient plus faibles que les interactions σ.

b. En se limitant aux orbitales de valence, donner les diagrammes d'O.M. des molécules de N_2 et O_2.

c. Le dioxygène est souvent qualifié de « biradical ». Justifier cette appellation.

d. Quelle est la conséquence physique de cette occupation électronique ?

e. Quel serait le schéma de Lewis le plus approprié rendant compte de ce caractère ?

f. Les radicaux sont des espèces très réactives. Citer une manifestation de la forte réactivité du dioxygène.

(D'après Concours E3a PC.)

13 La molécule de diazote

1 • a. Déterminer la configuration électronique de l'atome d'azote (Z(N) = 7) dans son état fondamental.

b. Proposer une représentation de Lewis du diazote N_2. De quel type de liaison chimique s'agit-il ? Que dire du moment dipolaire du diazote ?

c. Donner un ordre de grandeur de l'énergie de la liaison chimique en précisant les unités.

d. Citer une utilisation courante du diazote au laboratoire.

2 • a. Quelles sont les orbitales atomiques en interaction dans la molécule de diazote ?

b. L'axe internucléaire est noté x. Dresser qualitativement le diagramme des orbitales moléculaires (O.M.). Donner la forme des O.M. On précise l'ordre énergétique des O.M. de valence 1σ, $1\sigma^*$, π, 2σ, π^*, $2\sigma^*$.

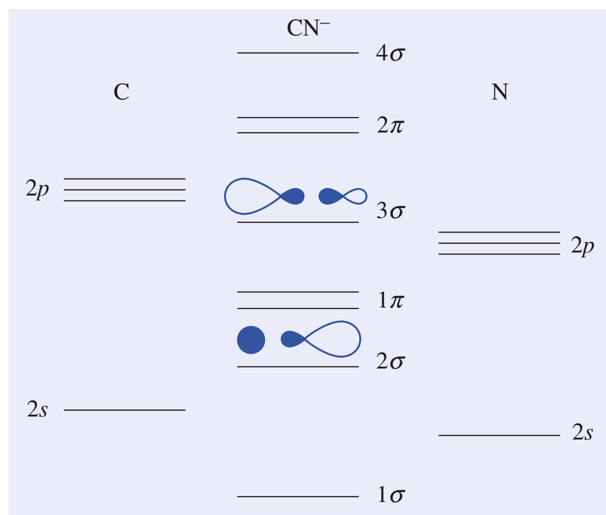
c. Effectuer le remplissage électronique. Calculer l'indice de liaison. Peut-on faire le lien entre le schéma de Lewis établi en **1) b)** et ce diagramme d'O.M. ?

d. Comment évoluent les niveaux lorsqu'on éloigne les deux atomes d'azote ? **SOS**

SOS : *S'intéresser à l'évolution du recouvrement.*

14 L'ion cyanure et le monoxyde de carbone

Le diagramme des O.M. de valence de l'ion cyanure est donné ci-dessous. On remarquera que les O.A. issues de N ont une contribution plus importante que celles issues de C dans l'O.M. notée 2σ alors que la situation est inversée pour l'O.M. notée 3σ.



Du point de vue énergétique, les orbitales $3d$ du chrome se situent à un niveau intermédiaire entre les O.M. 3σ et 2π de CN^-.

1 • Établir le diagramme des O.M. de la molécule de dioxygène O_2 ($Z(O = 8)$).

2 • En comparant les diagrammes des O.M. de O_2 et CN^-, commenter la position relative des O.M. 1π et 3σ de CN^-. Citer une molécule diatomique homonucléaire dont le diagramme des O.M. est semblable à celui de CN^-.

3 • Donner la configuration électronique à l'état fondamental de CN^- ($Z(C) = 6$ et $Z(N) = 7$).

4 • Déduire du diagramme la structure de Lewis de CN^-.

5 • À l'aide du diagramme, préciser par quel atome l'ion CN^- se lie-t-il à un atome de chrome par une liaison de coordination. **SOS**

6 • Les diagrammes d'O.M. de CN^- et du monoxyde de carbone CO ont la même allure.

a. L'ion cyanure CN^- et la molécule CO sont isoélectroniques. Donner la signification de ce terme.

b. Déduire du diagramme la structure de Lewis de CO.

(D'après Concours ENS.)

SOS : *Si l'ion cyanure se lie à l'atome de chrome par une liaison de coordination, il met en jeu le doublet décrit par sa H.O. pour établir cette liaison.*

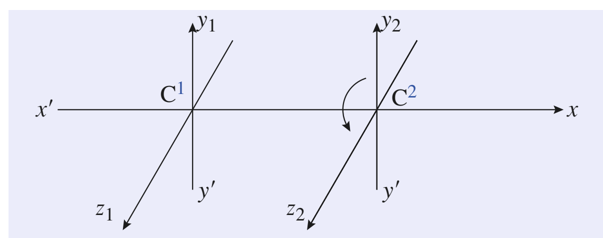
15 Planéité au voisinage d'une double liaison

Soit la molécule d'éthylène C_2H_4.

1 • a. Quelle est la géométrie que l'on peut prévoir au niveau des deux atomes de carbone ?

b. En fait, la molécule est plane. La méthode V.S.E.P.R. permet-elle d'expliquer cette planéité ?

2 • En considérant que l'axe de la liaison C^1C^2 est dirigé par l'axe $x'x$, on peut établir, pour la molécule, le diagramme d'O.M. relatif au système π de la molécule. Les O.M. π sont construites à partir des O.A. p_y des atomes de carbone. Les atomes d'hydrogène liés à l'atome C^i sont dans le plan xz^i.



a. Comment évolue le recouvrement des deux O.A. $2p_y$ lorsqu'on fait tourner l'axe $y'y^2$ centré sur l'atome C^2 par rapport à l'axe $y'y^1$ centré sur l'atome C^1 ?

b. Comment évolue alors l'énergie de l'O.M. π et celle de l'O.M. π^* par rapport à l'énergie des O.A. $2p_y$? **SOS**

3 • Quelles sont les propriétés de symétrie de l'O.M. σ entre C^1 et C^2 ? L'énergie de cette O.M. est-elle modifiée par une telle rotation ?

4 • Deux électrons doivent être placés dans ce diagramme. Comment évolue l'énergie des électrons π lors de cette rotation ? Pourquoi peut-on affirmer que c'est la formation de la liaison π qui permet d'expliquer la planéité de la molécule ?

SOS : *S'intéresser à l'évolution du recouvrement.*

Exercices en relation avec les travaux pratiques

16 Révélation sous U.V. des chromatogrammes

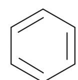
Les lampes U.V. utilisées au laboratoire pour révéler les chromatographies peuvent émettre, au choix, un rayonnement U.V. de longueur d'onde λ_1 = 254 nm ou λ_2 = 365 nm.

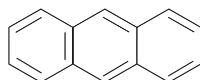
1 • Quelle longueur d'onde faut-il choisir pour révéler :

a. du benzène dont l'absorption maximale se situe vers 254 nm ?

b. de l'anthracène dont l'absorption maximale se situe vers 380 nm ?

2 • Les formules de ces deux molécules sont données ci-dessous.


benzène

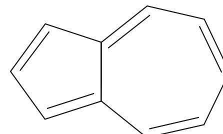

anthracène

Écrire les formules mésomères les plus contributives et commenter l'évolution des longueurs d'onde d'absorption maximale. **SOS**

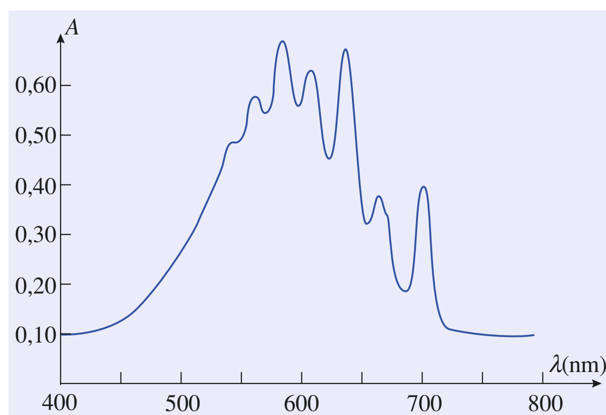
SOS : *Revoir le paragraphe* 4, *et le chapitre* 2 *paragraphe* 2.

17 Loi de Beer-Lambert

L'azulène est un composé organique dont la formule topologique est donnée ci-dessous :



Le spectre d'absorption de l'azulène dissous dans le cyclohexane est donné ci-dessous.



1 • Quelle est la longueur d'onde λ_{max} à laquelle l'absorption de l'azulène est maximale ? Prévoir la couleur de la solution d'azulène dans le cyclohexane. Commenter.

2 • Le cyclohexane est un alcane qui absorbe dans l'U.V. lointain. Donner un ordre de grandeur des longueurs d'onde correspondantes. Pourquoi le cyclohexane a-t-il été choisi comme solvant pour réaliser cette expérience ?

3 • On réalise des solutions d'azulène dans le cyclohexane à différentes concentrations C. En utilisant toujours la même cuve d'épaisseur ℓ = 1,0 cm et en travaillant à la longueur d'absorption maximale de l'azulène, on a mesuré l'absorbance A des différentes solutions préparées. Les résultats suivants ont été obtenus :

C (mol . L^{-1})	$1{,}0 . 10^{-4}$	$2{,}0 . 10^{-4}$	$3{,}0 . 10^{-4}$	$5{,}0 . 10^{-4}$
A	0,271	0,545	0,807	1,353

a. Tracer le graphe $A = f(C)$. Que peut-on en conclure ?

b. En déduire le coefficient d'extinction molaire de l'azulène en unité usuelle puis en unité SI. **SOS**

SOS : *Voir l'annexe 1.*

11 Interactions de faible énergie

OBJECTIFS

- Définitions, caractéristiques et conséquences des interactions de van der Waals.
- Définitions, caractéristiques et conséquences de la liaison hydrogène.

PRÉREQUIS

- Classification périodique (*cf. chap.* 1).
- Structure électronique des atomes et des molécules (*cf. chap.* 9 *et* 10).
- Caractéristiques d'un dipôle électrostatique (*cf. cours de Physique*).

INTRODUCTION

La cohésion des liquides et des solides moléculaires résulte d'interactions intermoléculaires à faible distance que l'on peut classer en deux catégories :

– les forces de van der Waals *correspondant à des interactions entre dipôles électrostatiques ;*

– les liaisons hydrogène.

Comme en témoignent les températures de changement d'état peu élevées des espèces moléculaires comparées à celles des matériaux covalents, métalliques ou ioniques, ces interactions physiques mettent en jeu de faibles énergies, de l'ordre de dix à cent fois plus faibles que celles des liaisons covalentes.

Ce chapitre est consacré à l'étude du caractère particulier de ces interactions et de leurs multiples implications.

1 Les interactions de van der Waals

1.1 • Présentation

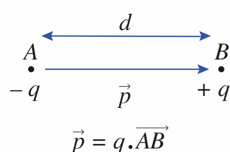
Les interactions de van der Waals qui se rencontrent dans tous les types de composés mettent en jeu des forces électrostatiques attractives entre dipôles. Elles se caractérisent par :
– une faible énergie (quelques dizaines de kilojoules par mole) ;
– une action de courte portée (quelques centaines de picomètres).

Lorsque deux molécules *A* et *B* sont suffisamment proches, trois situations peuvent se rencontrer auxquelles correspondent trois types d'interactions de van der Waals :

– *A* et *B* présentent tous les deux un moment dipolaire permanent (*doc.* 1 et 2) ;

– *A* possède un moment dipolaire permanent et *B* n'en présente pas ;

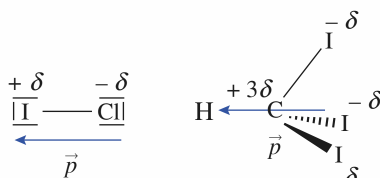
– *A* et *B* ne présentent ni l'une ni l'autre de moment dipolaire permanent.



Doc. 1 Un dipôle est caractérisé par un moment dipolaire $\vec{p}$ avec $p = q\,.\,d$; p s'exprime, dans le système international d'unités en **C.m**, mais en pratique on utilise le **debye D**.

1.2 • Interactions entre deux dipôles permanents

Deux cas sont à considérer suivant que les molécules polaires sont fixes ou peuvent tourner sous l'effet de l'agitation thermique.



Doc. 2 Le chlorure d'iode I-Cl (θ_{fus} = 27 °C) et l'iodoforme HCI_3 (θ_{fus} = 119 °C) sont polaires.

1.2.1. Dipôles permanents fixes

Pour deux dipôles fixes permanents $\overrightarrow{p_A}$ et $\overrightarrow{p_B}$, l'énergie potentielle d'interaction *E* dépend de leur orientation relative (*doc.* 3). Ainsi dans le vide :

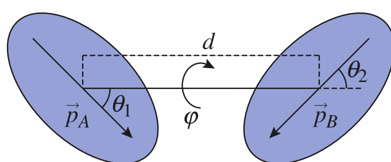
$$E = -\left(\frac{p_A \cdot p_B}{4\pi\,.\,\varepsilon_0\,.\,d^3}\right).(2\cos\theta_1\,.\,\cos\theta_2 - \sin\theta_1\,.\,\sin\theta_2\,.\,\cos\varphi) \qquad \textbf{(11.1)}$$

Lorsque les deux dipôles sont coplanaires ($\varphi = 0$), deux positions sont particulièrement stables (*doc.* 4). La première (*doc.* 4 a) correspond à l'énergie minimale :

$$\boldsymbol{E = -\frac{2\,.\,p_A\,.\,p_B}{4\pi\,.\,\varepsilon_0\,.\,d^3}} \qquad \textbf{(11.2)}$$

Dans le cas de cristaux moléculaires (*doc.* 2), les dipôles permanents sont de même nature $p_A = p_B = p$ et lorsque les dipôles sont alignés :

$$\boldsymbol{E = -\frac{2\,.\,p^2}{4\pi\,.\,\varepsilon_0\,.\,d^3}}$$

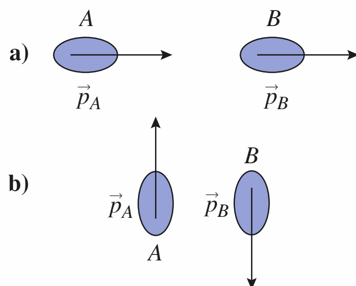


Doc. 3 Interaction de deux dipôles permanents fixes.

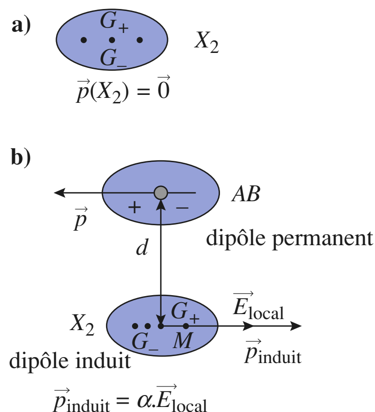
Ce type d'interactions entre molécules identiques assure la cohésion des cristaux de monoxyde d'azote NO (θ_{fus} = – 164 °C ; *p* = 0,15 D), de monoxyde de carbone (θ_{fus} = – 205 °C ; *p* = 0,4 D) ou d'ozone (θ_{fus} = – 193 °C ; *p* = 0,66 D).

1.2.2. Dipôles permanents mobiles : effet d'orientation ou interaction de Keesom

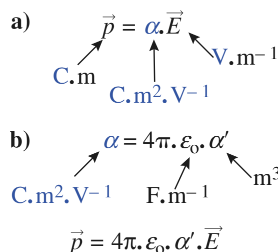
Dans un gaz réel, en phase liquide ou en solution, les molécules ne sont pas dans une position figée et sont susceptibles de se déplacer et de tourner. Les interactions électrostatiques exercées entre p_A et p_B, lorsqu'ils sont proches, tendent alors à **orienter les dipôles** dans l'une des directions privilégiées représentées au *document* 4 mais cet effet électrostatique d'orientation est concurrencé par l'agitation thermique des molécules, qui tend à réorienter les dipôles dans des directions aléatoires.



Doc. 4 Orientations privilégiées particulièrement stables de deux dipôles.



Doc. 5 **a)** La molécule X_2 symétrique est apolaire.
b) Champ créé en M par le dipôle permanent et polarisation de la molécule X_2 sous l'action du champ créé par AB. Les noyaux étant fixes, G_+ n'est pas modifié, seul G_- se déplace sous l'action de $\vec{E}_{local}$.



Doc. 6 En remarquant que :
$Q(C) = C(F) \,.\, U(V)$
on vérifie que α' est homogène à un volume.

espèce	rayon covalent (pm)	α' (10^{-30} m³)
H_2	37	0,79
O_2	73	1,60
N_2	75	1,76
Cl_2	100	4,61

Doc. 7 Polarisabilité réduite α' de molécules diatomiques.

Les **orientations** de plus basses énergies étant les plus fréquentes, l'énergie potentielle moyenne d'interaction est négative, ce qui correspond à une attraction intermoléculaire.

Ce phénomène a été étudié dès 1912 par le physicien hollandais W.H. Keesom ; d'où le nom **d'interaction de Keesom** donné à cet effet.

L'énergie potentielle E_K associée à cette interaction s'écrit, dans le vide :

$$E_K = -\frac{2}{3}\cdot\left(\frac{p_A{}^2 \cdot p_B{}^2}{k_B \cdot T \cdot (4\pi \cdot \varepsilon_0)^2 \cdot d^6}\right) \qquad \textbf{(11.3)}$$

où k_B est la constante de Boltzmann.

Pour un liquide moléculaire pur, $p_A = p_B = p$ et :

$$E_K = -\frac{2}{3}\cdot\left(\frac{p^4}{k_B \cdot T \cdot (4\pi \cdot \varepsilon_0)^2 \cdot d^6}\right) = -\frac{K_K}{d^6} \qquad \textbf{(11.4)}$$

où K_K est une constante qui dépend de la température et du moment dipolaire des molécules A.

Les molécules d'un liquide sont d'autant plus liées entre elles que leur moment dipolaire est élevé et que la température est basse.

1.3 • Interactions entre un dipôle permanent et un dipôle induit

1.3.1. Création d'un dipôle induit

Soit une molécule diatomique homonucléaire X–X. Dans cette molécule le barycentre G_+ des charges positives, portées par les noyaux se confond avec le barycentre G_- des charges négatives portées par les électrons. La molécule X–X est ainsi apolaire (*doc.* 5 a).

Si la molécule X_2, de moment dipolaire nul, est placée dans un champ électrique E créé, par exemple, par une molécule polaire AB de moment dipolaire permanent p (*doc.* 5 b), sous l'action de $\vec{E}$, le nuage électronique de la molécule X_2 se déforme et les barycentres des charges positives et négatives ne sont alors plus confondus (*doc.* 5 b). La liaison X–X se polarise et il apparaît dans X_2 un moment dipolaire parallèle à $\vec{E}$ et de même sens.

Ce moment est créé par la présence du champ électrique $\vec{E}$; pour cette raison, il est appelé **moment dipolaire *induit*** et noté $\vec{p}_{induit}$. Il est proportionnel à E :

$$\vec{p}_{induit} = \alpha\,(X_2) \,.\, \vec{E} \qquad \textbf{(11.5)}$$

expression dans laquelle $\alpha(X_2)$ est la **polarisabilité** électronique de la molécule X_2.

Dans le système international d'unités, la polarisabilité s'exprime en C . m² . V⁻¹ (*doc.* 6 a). Cependant, toutes les valeurs de polarisabilité que l'on trouve dans des tables sont exprimées en unité de volume (m³ ou cm³). Il s'agit alors des valeurs de la grandeur α', appelée **polarisabilité réduite**, ou **volume de polarisabilité** définie par (*doc.* 6 b) :

$$\alpha = 4\pi \,.\, \varepsilon_0 \,.\, \alpha' \qquad \textbf{(11.6)}$$

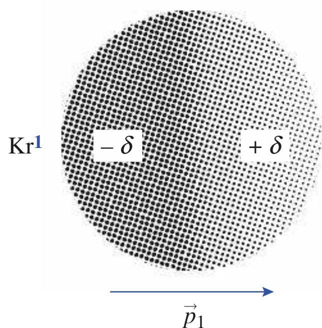
La polarisabilité électronique traduit l'aptitude d'un nuage électronique à se déformer sous l'action d'un champ électrique extérieur. Les électrons les plus sensibles à cette déformation sont les électrons de valence. Plus éloignés du noyaux et bien écrantés par les électrons de cœur, les électrons de valence sont moins attirés par le noyau et sont donc plus sensibles aux influences extérieures.

(*) Si le dipôle est fixe l'énergie potentiel d'interaction double :

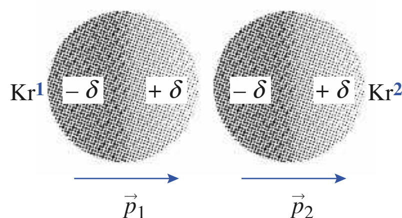
$$E'_D = 2 . E_D$$

gaz noble	$\theta_{éb}$(°C)	θ_{fus}(°C)
hélium	– 269	– 270
néon	– 246	– 249
argon	– 186	– 189
krypton	– 153	– 157
xénon	– 108	– 112

Doc. 8 Températures de changement d'état des gaz nobles.



Doc. 9 Distribution asymétrique des électrons d'un atome de krypton à un instant donné. Cette asymétrie provoque l'apparition d'un moment dipolaire instantané.



Doc. 10 Deux atomes de krypton voisins s'influencent mutuellement : les moments dipolaires instantanés qui en découlent s'alignent.

Les données du *document* 7, page 331, montrent l'influence du volume de l'élément considéré sur la polarisabilité réduite α'.

Les atomes de numéro atomique élevé, dont le rayon atomique est grand, sont très polarisables.

1.3.2. Effet d'induction ou interaction de Debye

À l'interaction entre une espèce moléculaire polaire, de moment permanent p et une espèce moléculaire de polarisabilité α correspond une énergie potentielle E_D plus particulièrement étudiée par le chimiste hollandais P. Debye (en 1920). Pour des molécules libres de tourner(*), elle s'écrit :

$$E_D = -\left(\frac{p^2 . \alpha}{(4\pi . \varepsilon_0)^2 . d^6}\right) = -\frac{K_D}{d^6} \qquad \textbf{(11.7)}$$

L'interaction de Debye explique, par exemple :

– la solubilité (faible cependant) du diode I_2 dans l'eau H_2O ou l'éthanol C_2H_5OH ;

– l'existence, à l'état solide, d'hydrates de dichlore (Cl_2, 6 H_2O), de gaz nobles (Kr, 6 H_2O) ou de méthane (CH_4, 7 H_2O).

1.4 • Interactions entre deux dipôles induits instantanés

1.4.1. Existence de dipôles instantanés

Le dichlore Cl_2, constitué de molécules diatomiques symétriques, se liquéfie à – 34 °C sous la pression atmosphérique : il est donc manifeste que les molécules de dichlore, quoique non polaires, s'attirent mutuellement. Il en est de même, pour les molécules monoatomiques des gaz nobles, gaz qu'il est possible de liquéfier voire de solidifier par refroidissement à très basse température (*doc*. 8).

L'interaction entre deux molécules apolaires fut élucidée, en 1930, par le physicien allemand F. London dans le cadre de la Mécanique quantique de l'atome. Il justifia l'existence de ces interactions en imaginant l'existence, au sein des molécules, de *dipôles instantanés*.

Précisons cette notion en considérant un atome de gaz noble, par exemple de krypton (Z = 36).

Statistiquement cet atome, noté Kr**1**, est apolaire, les barycentres des charges positives et négatives étant confondus. Cependant, à un instant donné, il est possible que la distribution des électrons autour du noyau ne soit pas parfaitement symétrique. Cette *asymétrie* instantanée dans la distribution de la charge électronique s'accompagne donc de l'apparition d'un *moment dipolaire instantané* (*doc*. 9) qui fluctue au cours du temps. Il en est de même pour les molécules voisines par exemple pour la molécule de krypton, notée Kr**2**.

Les fluctuations temporelles des moments dipolaires instantanés de molécules voisines ne sont pas indépendantes : leur *couplage* tend à aligner les moments dipolaires instantanés (*doc*. 10). L'interaction *dipôle instantané-dipôle instantané* qui découle de ce couplage se traduit donc par une interaction attractive en moyenne entre ces deux molécules ; l'énergie potentielle correspondante a été établie par F. London.

1.4.2. Effet de dispersion ou interaction de London

L'énergie potentielle d'interaction entre les dipôles instantanés qui apparaissent dans des molécules A et B dépend des polarisabilités α_A et α_B des molécules

espèce	E_K	E_D	E_L
Cl_2	0	0	49,5
CH_4	0	0	17,2
Ar	0	0	8,5
CO	≈ 0	0,01	8,7
HI	0,03	0,11	25,8
HBr	0,7	0,50	21,9
HCl	3,3	1,0	16,8
NH_3	13,3	1,5	14,7
H_2O	36,3	1,9	9,0

Doc. 11 Quelques valeurs d'énergie de Keesom E_K, de Debye E_D et de London E_L en $kJ.mol^{-1}$ d'après J.A. KETELAAR.

considérées, de la distance d qui les sépare et de leurs énergies de première ionisation E_{iA} et E_{iB} :

$$E_L = -\frac{3}{2}.\left(\frac{E_{iA}.E_{iB}}{E_{iA}+E_{iB}}\right).\left(\frac{\alpha_A.\alpha_B}{(4\pi.\varepsilon_0)^2.d^6}\right) = -\frac{K_L}{d^6} \qquad (11.8)$$

Pour un corps pur, $A = B$ et :

$$E_L = -\frac{3}{4}.\frac{E_i.\alpha^2}{(4\pi.\varepsilon_0)^2.d^6} = -\frac{K_L}{d^6} \qquad (11.9)$$

L'interaction de London est d'autant plus forte que les molécules considérées sont plus polarisables.

La valeur moyenne, dans le temps, des moments dipolaires instantanés est nulle, mais pas la valeur moyenne de leur énergie d'interaction.

Les interactions de London existent quelle que soit la molécule considérée, que celle-ci soit polaire ou non. Pour les molécules polaires, elles se superposent aux interactions de Keesom et de Debye.

L'interaction de London explique par exemple :

– la liquéfaction et la solidification des gaz nobles ou des corps simples diatomiques (H_2, O_2, N_2, F_2, Cl_2, Br_2, I_2...) ;

– l'existence de liquides et de solides de substances apolaires tels que le benzène C_6H_6, les alcanes, le tétrachlorométhane CCl_4.

1.5 • Les forces de van der Waals

J.D. VAN DER WAALS (1837-1923) physicien hollandais. Prix Nobel de Physique en 1910.

En phase liquide, toute molécule interagit avec ses voisines ; l'interaction correspondante est la somme des trois effets étudiés ci-dessus. L'énergie potentielle d'attraction E_{vdW} s'écrit alors généralement :

$$E_{vdW} = -\frac{K_K + K_D + K_L}{d^6} = -\frac{A}{d^6} \qquad (11.10)$$

La comparaison des valeurs des énergies correspondant aux trois interactions (*doc.* 11) révèle l'importance de l'énergie de dispersion de London ; celle-ci est prépondérante sauf pour les molécules très polaires comme celles d'ammoniac ou d'eau.

Une force d'attraction intermoléculaire, dite *force de van der Waals* dérive de cette énergie potentielle ; elle varie en $1/d^7$ (*), d'où sa très courte portée.

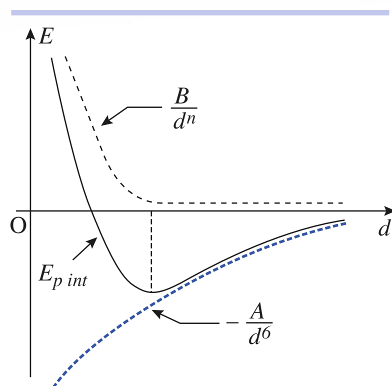
(*) Lorsque la distance d est multipliée par 2, la force de van der Waals est divisée par 128 : les **interactions de van der Waals sont des interactions à très courtes distances.**

1.6 • Existence de forces répulsives

Lorsque deux molécules se rapprochent à très courte distance, les forces répulsives entre noyaux atomiques d'une part et entre nuages électroniques d'autre part l'emportent alors très largement sur les forces d'attraction de van der Waals. À ces forces répulsives est associée une **énergie potentielle d'interaction répulsive**, notée $E_{rép}$, dont la valeur varie avec la distance d selon une expression empirique du type :

$$E_{rép} = \frac{B}{d^n} \qquad (11.11)$$

Le chimiste anglais J.E. LENNARD-JONES proposa la valeur $n = 12$ (*cf. ex.* 24).



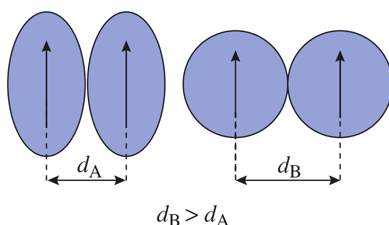
Doc. 12 Évolution de $E_{vdW}(d)$, $E_{rép}(d)$ et $E_{p\ int}(d)$ en fonction de la distance intermoléculaire.

atome	R_{cov} (pm)	R_{vdW} (pm)
H	37	120
N	75	155
O	73	150
F	71	155
Cl	99	180
Br	114	190
I	133	195

Doc. 13 Rayon covalent (R_{cov}) et rayon de van der Waals de quelques atomes.

alcane	formule topologique	$\theta_{éb}$ (°C)
C_4H_{10}		– 0,5
C_5H_{12}		36,1
C_6H_{14}		68,7
C_7H_{16}		98,4
C_8H_{18}		126

Doc. 14 Températures d'ébullition d'alcanes linéaires sous 1,013 bar.



Doc. 15 L'éloignement des dipôles se traduit par une diminution de leur interaction.

L'expression de l'énergie potentielle d'interaction $E_{p\ int}$ entre deux molécules est finalement de la forme :

$$E_{p\ int} = \frac{B}{d^n} - \frac{A}{d^6}$$

L'allure des graphes $E_{vdW}(d)$, $E_{rép}(d)$ et $E_{p\ int}(d)$ est représentée au *document* 12.

À l'équilibre, la plus courte distance séparant deux molécules est celle qui correspond à $E_{p\ int}$ minimale. Pour deux atomes non liés (par covalence), la distance internucléaire minimale est par définition la somme de leurs rayons de van der Waals (*doc.* 12 et 13).

Ceux-ci sont mesurés par la distance internucléaire minimale entre atomes identiques non liés, double de leur rayon de van der Waals.

Pour s'entraîner : **ex. 1, 2, 3, 4, 5 et 6**

1.7 • Conséquences de l'existence des interactions de van der Waals

Les températures de fusion, d'ébullition, les chaleurs latentes de fusion, vaporisation ou de sublimation « mesurent » les **interactions intermoléculaires** qu'il faut vaincre pour passer de l'état solide (courtes distances, interactions fortes), au liquide (interactions un peu moins fortes), puis au gaz (grandes distances, interactions très faibles).

1.7.1. Influence de la polarisabilité

L'influence de la **polarisabilité** des molécules sur l'importance des attractions intermoléculaires peut être illustrée par l'évolution des températures de changement d'état des gaz nobles, des dihalogènes ou des hydrocarbures dont les molécules sont quasiment apolaires.

• Le *document* 8 donne les températures d'ébullition et de solidification des gaz nobles : on constate que ces températures augmentent avec le numéro atomique de l'élément et donc avec la taille de l'atome.

Plus une molécule est volumineuse, plus elle est polarisable.

• À température et pression ordinaires, le difluor et le dichlore sont gazeux, le dibrome est liquide et le diiode est solide : cette évolution est en parfait accord avec celle des polarisabilités et des rayons de van der Waals des halogènes (*doc.* 13).

• Les températures d'ébullition des alcanes linéaires (*doc.* 14) croissent avec la longueur ou la masse molaire, donc **avec le volume** de celle-ci.

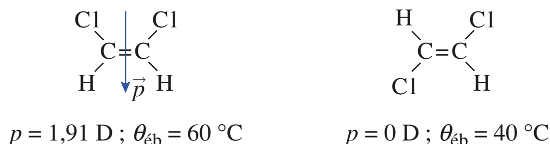
• La présence de ramifications dans une molécule diminue l'intensité des forces intermoléculaires en éloignant les dipôles et en diminuant leur intensité (*doc.* 15). Ceci contribue à diminuer la température d'ébullition de l'espèce considérée, ce qu'illustrent les températures d'ébullition des alcanes isomères de formule C_5H_{12} (*doc.* 16).

alcane	formule topologique	$\theta_{éb}$ (°C)
pentane		36,1
2-méthyl butane		29,9
2,2-diméthyl-propane		9,4

Doc. 16 Températures d'ébullition sous 1,013 bar d'alcanes isomères de formule brute C_5H_{12}.

1.7.2. Influence de la polarité

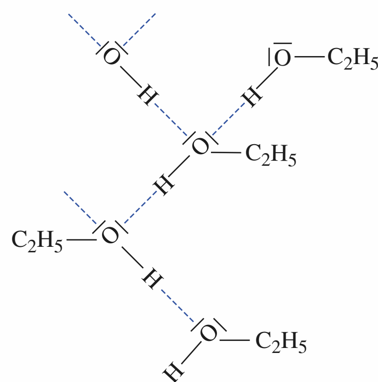
L'influence de la **polarité** des molécules sur l'importance des attractions intra-moléculaires peut être illustrée en comparant les températures d'ébullition des deux diastéréoisomères *E* et *Z* du 1,2-dichloroéthène :



Ces deux molécules stéréoisomères ont des volumes comparables. Les interactions de London y sont donc du même ordre de grandeur. La présence d'un moment dipolaire permanent dans le diastéréoisomère *Z* fait intervenir des interactions de van der Waals supplémentaires de type dipôle-dipôle justifiant des attractions plus fortes entre les molécules de ce stéréoisomère.

• D'autres propriétés des liquides s'interprètent à l'aide des interactions de London : c'est le cas de la *viscosité des hydrocarbures* qui croît des essences (alcanes en C_8) aux huiles (alcanes ayant au moins vingt atomes de carbone).

Pour s'entraîner : **ex. 8, 9 et 10**

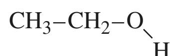


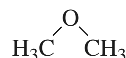
Doc. 17 Liaisons hydrogène dans l'éthanol.

2 La liaison hydrogène

2.1 • Mise en évidence

Considérons les molécules d'éthanol (a) et de méthoxyméthane (b), composés isomères de formule brute C_2H_6O :



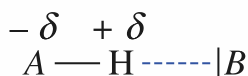


(a) p = 1,7D (b) p = 1,3D

Ces deux molécules ont des moments dipolaires permanents relativement proches et des volumes comparables, donc des polarisabilités voisines. Aussi peut-on penser que les interactions dipôle-dipôle et dipôle instantané-dipôle instantané qui s'exercent entre les molécules d'éthanol d'une part et les molécules de méthoxyméthane d'autre part sont du même ordre de grandeur.

L'éthanol et le méthoxyméthane devraient donc avoir des températures d'ébullition voisines, ce qui n'est en réalité pas le cas. En effet, l'éthanol bout à 78 °C et le méthoxyméthane à – 25 °C.

L'éthanol présente donc à l'état liquide, des **forces intermoléculaires attractives supplémentaires** qui s'ajoutent aux forces de van der Waals. Ces interactions sont appelées **liaisons hydrogène** (*doc.* 17).



Doc. 18 Formation d'une liaison hydrogène : les atomes A, H et B sont en général alignés. On représente généralement cette liaison en pointillés.

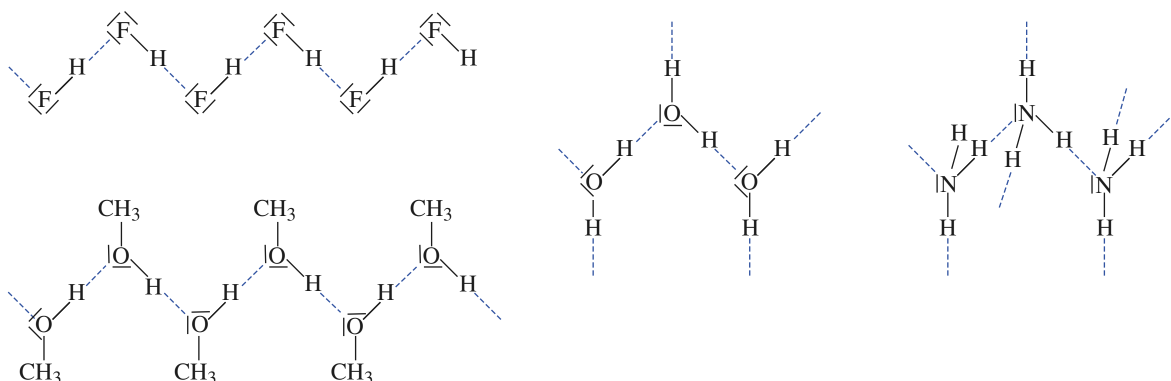
2.2 • Caractéristiques de la liaison hydrogène

2.2.1. Formation d'une liaison hydrogène

Une liaison hydrogène se forme lorsqu'un atome d'hydrogène lié à un atome *A* très électronégatif, interagit avec un atome *B*, également très électronégatif et porteur d'un doublet libre (*doc.* 18).

Les atomes *A* et *B* pouvant intervenir sont essentiellement des atomes de **fluor F, d'oxygène O et d'azote N** et plus rarement de chlore.

On rencontre ainsi de nombreuses liaisons hydrogène dans l'acide fluorhydrique ou fluorure d'hydrogène liquide HF, l'eau liquide ou solide H_2O, le méthanol liquide CH_3OH, ou l'ammoniac liquide NH_3 (*doc*. 19).



Doc. 19 Exemples de composés présentant des liaisons hydrogène (en pointillés).

2.2.2. Aspects énergétiques

L'énergie d'une liaison hydrogène est de l'ordre de quelques dizaines de kilojoules par mole, soit environ *dix fois moins intense que celle d'une liaison covalente*. Cette énergie est généralement supérieure à celles observées pour des interactions de van der Waals (*doc*. 11 *et* 20).

2.2.3. Aspects géométriques

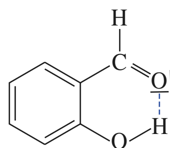
Les trois atomes *A*, H et *B* impliqués dans une liaison hydrogène sont, lorsque cela est possible, alignés.

La liaison hydrogène *B*-----H est environ *deux fois plus longue que la liaison covalente B*–H (*doc*. 20). La longueur de la liaison *B*-----H est inférieure à la somme des rayons de van der Waals des atomes H et *B*.

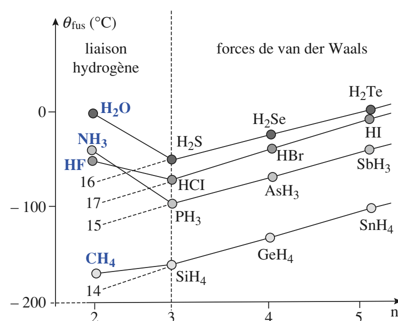
Lorsque l'atome d'hydrogène d'une liaison *A*–H participe à une liaison hydrogène, la liaison covalente *A*–H est un peu plus longue, ce qui indique un léger affaiblissement.

Doc. 20 Caractéristiques de liaisons hydrogène dans quelques composés.

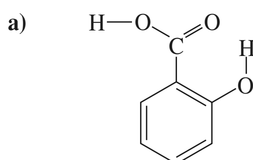
nature	matériau	état	d_{H-A} covalent (pm)	d_{H-A} liaison hydrogène (pm)	énergie de liaison hydrogène ($kJ.mol^{-1}$)
F–H-----F^-	KHF_2	cristal	92	134	96
F–H-----F	HF	liquide	92	163	29
O–H-----O	H_2O	cristal	100	180	25
O–H-----O	$(CH_3CO_2H)_2$	liquide	96	180	33
N–H-----F^-	NH_4F	cristal	101	162	21
N–H-----N	NH_3	cristal	101	239	5

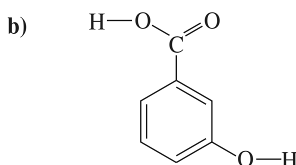


Doc. 21 Formation d'une liaison hydrogène intramoléculaire dans l'aldéhyde salicylique.



Doc. 22 Évolution des températures de fusion des composés hydrogénés d'une même colonne.





Doc. 23 Acides 2-hydroxybenzoïque (**a**) et 3-hydroxybenzoïque (**b**).

Doc. 24 L'acide 2-hydroxybenzoïque (**a**) peut, contrairement à l'acide 3-hydroxybenzoïque (**b**) donner des *liaisons intramoléculaires*, ce qui diminue le nombre de *liaisons intermoléculaires* auxquelles il peut participer. ▶

2.2.4. Liaisons hydrogène intramoléculaires

Des liaisons hydrogène peuvent s'établir à l'intérieur d'une même molécule (*doc.* 21), elles sont alors dites *intramoléculaires*. Il est à noter qu'un groupe *A*–H d'une molécule donnée peut participer à des liaisons hydrogène intermoléculaires ou intramoléculaires. Lorsqu'une substance présente des liaisons hydrogène intramoléculaires, on dit qu'il y a *chélation*.

2.3 • Conséquences de l'existence des liaisons hydrogène

L'interprétation de l'évolution de propriétés physiques ou chimiques dépendant de l'existence éventuelle d'interactions intermoléculaires repose sur les résultats suivants :

- **Toutes les molécules participent à des interactions de van der Waals, mais certaines peuvent en outre être engagées dans des liaisons hydrogène : ces deux types d'interaction doivent, lorsqu'ils existent, être tous les deux pris en compte.**
- **L'existence de liaisons hydrogène intramoléculaires affaiblit les effets des liaisons hydrogène intermoléculaires car elle en diminue le nombre.**

2.3.1. Températures de changement d'état

■ L'analyse de l'évolution des températures de fusion de **composés hydrogénés AH_q** de non métaux fait apparaître une discontinuité très nette pour l'eau, l'ammoniac et le fluorure d'hydrogène (*doc.* 22).

L'évolution des températures de fusion pour les autres composés hydrogénés est en accord avec l'accroissement des forces de van de Waals, la polarisabilité des molécules, c'est-à-dire suivant la taille des molécules, qui, pour une colonne donnée, croît, avec le nombre quantique principal des électrons de valence de l'atome central.

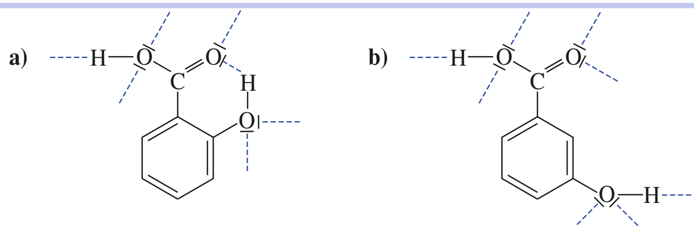
En revanche, le fluorure d'hydrogène, l'eau et l'ammoniac ont des températures de fusion et d'ébullition très nettement supérieures à celles qu'ils auraient du fait de la seule présence d'interactions de type van der Waals.

Ces valeurs exceptionnelles constituent une preuve de l'existence de liaisons hydrogène particulièrement fortes dans ces composés solides.

Les températures d'ébullition ainsi que les chaleurs latentes des changements d'état présentent, pour les mêmes raisons, les mêmes discontinuités.

■ Les températures de fusion des **acides hydroxybenzoïques** illustrent l'influence de la formation de liaisons hydrogène *intramoléculaires*. L'acide 2-hydroxybenzoïque ou acide salicylique (*doc.* 23 a) fond à 159 °C alors que l'acide 3-hydroxybenzoïque (*doc.* 23 b) fond à 203 °C.

Le premier acide participe à des liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires (*doc.* 24). Ces dernières sont donc moins nombreuses que dans le second acide et les molécules d'acide 2-hydroxybenzoïque sont moins liées entre elles que celles d'acide 3-hydroxybenzoïque.



APPLICATION 1

Comparaison de températures d'ébullition

Le tableau ci-dessous compare quelques propriétés du propane C_3H_8*, de l'éthanamine* $C_2H_5NH_2$ *et de l'éthanol* C_2H_5OH *:*

espèce	M (g . mol^{-1})	moment dipolaire (D)	$\theta_{éb}$ (°C)
propane	44	0	– 42
éthanamine	45	1,2	17
éthanol	46	1,7	78

Interpréter les valeurs des températures d'ébullition.

■ Ces trois espèces ont des masses molaires voisines et doivent avoir des volumes comparables, aussi leurs molécules participent-elles à des interactions de London (dipôle instantané-dipôle instantané) du même ordre de grandeur. Pour le *propane* apolaire, ces interactions sont les seules qui existent au sein du liquide, d'où la valeur particulièrement basse de sa température d'ébullition.

■ L'*éthanamine* et l'*éthanol* sont tous deux polaires, leurs molécules subissent donc des interactions de Debye (dipôle permanent-dipôle induit) et de Keesom (dipôle permanent-dipôle permanent). Elles peuvent en outre participer à des liaisons hydrogène H-----O ou H-----N, d'où les valeurs élevées de leurs températures d'ébullition.

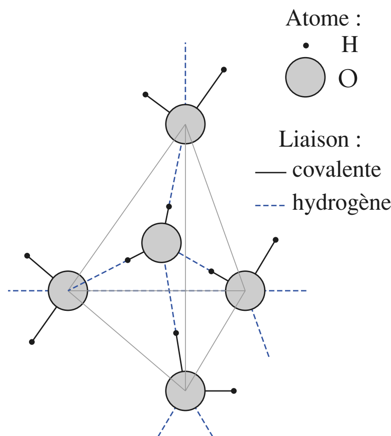
C_2H_5OH est plus polaire que $C_2H_5NH_2$, les interactions de van der Waals sont donc plus fortes dans l'éthanol que dans l'éthanamine. D'autre part, l'oxygène ($\chi_P(O) = 3,5$) est plus électronégatif que l'azote ($\chi_P(N) = 3,0$), les liaisons hydrogène H-----O sont donc plus fortes que les liaisons hydrogène H-----N. C'est ce phénomène qui est le plus important et qui explique une température d'ébullition plus élevée pour l'éthanol que pour l'éthanamine.

Pour s'entraîner : **ex. 11, 12 et 13**

2.3.2. Associations moléculaires

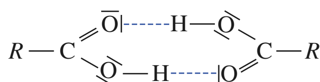
■ À l'état solide, **l'eau** ne présente pas moins de douze variétés cristallines ; la structure de certaines d'entre elles sera étudiée en seconde année. Dans toutes ces variétés, un même *motif* résultant de l'association par liaisons hydrogène d'une molécule d'eau avec ses quatre voisines est présent (*doc.* 25). Un atome d'oxygène est au centre d'un tétraèdre dont les quatre sommets sont occupés par les atomes d'oxygène de quatre autres molécules ; chaque atome d'hydrogène participe à une liaison covalente O–H et à une liaison hydrogène O-----H.

Lors de la fusion de la glace, certaines liaisons hydrogène sont rompues, l'édifice cristallin disparait pour laisser la place à un liquide dans lequel persistent cependant de nombreuses liaisons hydrogène.



Doc. 25 Motif de base de la glace. La distance O-----H de 176 pm est inférieure à la somme des rayons de van der Waals, soit 270 pm.

■ Purs ou en solvants apolaires (benzène, cyclohexane), certains acides carboxyliques se dimérisent par suite de la formation de deux liaisons hydrogène O-----H–O (*doc.* 26).

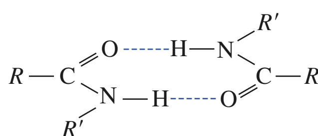


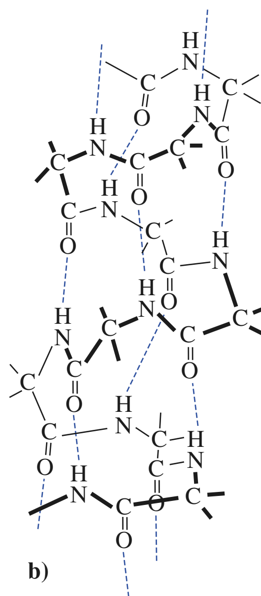
Doc. 26 Dimérisation d'un acide carboxylique par formation de liaisons hydrogène.

■ Cette dimérisation se rencontre également avec les amides par suite de la formation de deux liaisons hydrogène O-----H–N (*doc.* 27 a).

Cette liaison O-----H–N assure la stabilité de la structure en hélice des chaînes polypeptidiques ; elle peut être intramoléculaire pour les structures présentant une seule hélice (*doc.* 27 b) ou intermoléculaire dans les structures à deux hélices telles que l'acide désoxyribonucléique ou A.D.N (*doc.* 27 c).

Ce sont également des liaisons O-----H–N intermoléculaires qui, en s'établissant entre des chaînes de polyamides, confèrent au nylon son étonnante solidité.







Doc. 27 Liaison O-----H–N dans les amides **(a)**, les chaînes polypeptidiques **(b)** ou l'A.D.N. **(c)**.

■ Les propriétés détergentes des savons et des lessives, la constitution des membranes biologiques naturelles ou artificielles (liposomes) constituent des exemples pratiques d'associations par interactions de van der Waals ou liaisons hydrogène.

2.3.3. Solubilité et miscibilité

■ La dissolution d'un soluté moléculaire B dans un solvant S peut être représenté par l'équilibre :

$$B \text{ (pur)} \quad = \quad B \text{ (dissous dans } S\text{)}$$

Lors de la dissolution de B, les forces intermoléculaires entre molécules de B sont partiellement détruites et il se crée de nouvelles interactions entre molécules de B passées en solution et les molécules du solvant S.

Le nombre et l'intensité des interactions de van der Waals ou des liaisons hydrogène qui s'établissent alors entre le soluté et le solvant contrôlent la solubilité de B dans S.

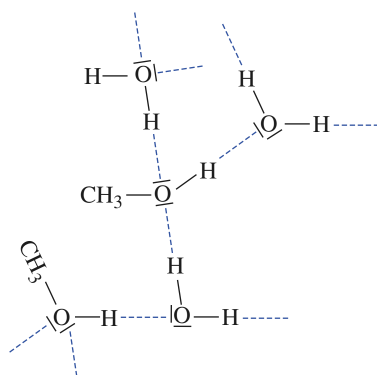
Plus les molécules d'un soluté peuvent donner *d'interactions intermoléculaires* avec celles d'un solvant, plus ce soluté est soluble dans le solvant considéré.

L'étude expérimentale des solubilités des composés moléculaires montre que la solubilité de B dans S est d'autant plus élevée que les interactions intermoléculaires mises en jeu dans B et S sont du même type : *qui se ressemble s'assemble.*

Ainsi :

– le méthanol $H_3C–OH$ et l'eau H–OH constitués de molécules de volume comparable, polaires et participant à des liaisons hydrogène sont miscibles en toute proportion (*doc.* 28) ;

– le diiode I_2, apolaire et qui ne peut participer à des liaisons hydrogène, est très faiblement soluble dans l'eau alors qu'il est très soluble dans le cyclohexane C_6H_{12} apolaire et dépourvu lui aussi de liaisons hydrogène.

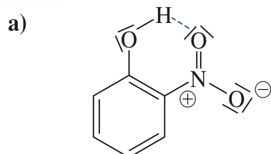


Doc. 28 Interactions entre les molécules de méthanol et d'eau.

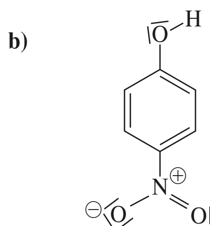
nom	solubilité ($g.L^{-1}$)
éthanol	totale
propanol	totale
butan-1-ol	80
pentan-1-ol	22
hexan-1-ol	7
heptan-1-ol	3

Doc. 29 Solubilité des alcools dans l'eau.

a)



b)



Doc. 30 Nitrophénols.

■ La solubilité des composés organiques dans l'eau, paramètre essentiel pour leur séparation, leur extraction ou leur purification lors de leur synthèse, dépend fortement de la longueur de leur chaîne carbonée (*doc*. 29, page 339) : plus cette chaîne est longue plus l'établissement de liaisons hydrogène est difficile dans le cas de composés azotés ou oxygénés.

■ La comparaison de la solubilité d'espèces isomères met en évidence l'influence de la présence de liaisons hydrogène *intramoléculaires*, ainsi le 2-nitrophénol (*doc*. 30 a) est près de trois fois moins soluble dans l'eau que le 4-nitrophénol (*doc*. 30 b).

APPLICATION 2

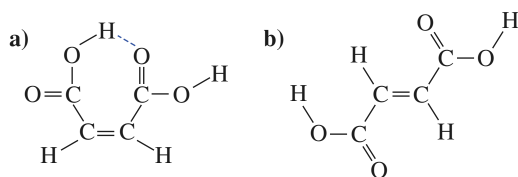
Quelques configurations électroniques

Proposer une interprétation pour les deux observations expérimentales suivantes :

– l'acide (Z)–butènedioïque a une température de fusion inférieure à celle de son diastéréoisomère (E) ;

– l'acide (Z)–butènedioïque est beaucoup plus soluble dans l'eau que son diastéréoisomère (E).

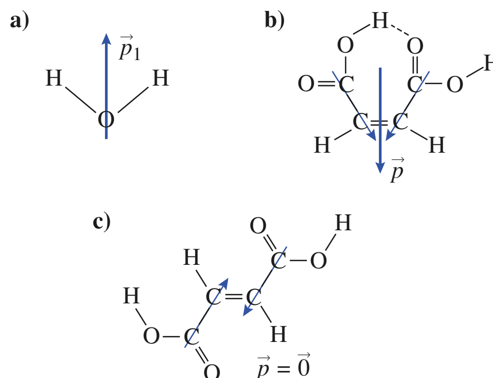
■ Les molécules d'acide (*Z*)–butènedioïque présentent des liaisons hydrogène intramoléculaires (*doc*. 31 a) ; elles participent donc à moins de liaisons hydrogène intermoléculaires que celles de son diastéréoisomère (*E*) (*doc*. 31 b). En conséquence, elles sont moins liées les unes aux autres, ceci explique que l'acide (*Z*)–butènedioïque fond à une température de fusion plus basse que l'acide (*E*)–butènedioïque.



Doc. 31 Liaison hydrogène intramoléculaire dans le stéréoisomère (*Z*).

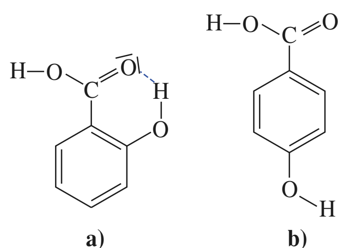
■ Si l'on cherchait à interpréter la solubilité de ces deux acides en ne considérant que des interactions dues à l'existence de liaisons hydrogène, on arriverait à la conclusion que le stéréoisomère (*Z*), siège de liaisons hydrogène intramoléculaires et donnant donc moins de liaisons avec l'eau que le stéréoisomère (*E*), serait le moins soluble.

Pour interpréter l'observation expérimentale, il est nécessaire de considérer qu'il existe d'autres interactions entre les molécules d'acide et les molécules d'eau : ce sont les interactions de van der Waals. Ces interactions sont très fortes entre l'eau, solvant polaire, et le stéréoisomère (*Z*) polaire alors qu'elles sont beaucoup plus faibles entre l'eau et le stéréoisomère (*E*) apolaire (*doc*. 32).



Doc. 32 Polarités des molécules d'eau (a) et d'acides butènedioïque (*Z*) (b) ou (*E*) (c).

<u>Remarque :</u> *Il conviendrait en toute rigueur de prendre en compte également les interactions de van der Waals pour interpréter les valeurs relatives des températures de fusion, les molécules polaires du stéréoisomère (Z) interagissant plus fortement que celles, apolaires, du stéréoisomère (E). L'expérience montre toutefois qu'ici l'influence de la présence des liaisons hydrogène est prédominante pour la cohésion de ces acides à l'état solide.*



Doc. 33 Acides 2-hydroxybenzoïque (**a**) et 4-hydroxybenzoïque (**b**).

Les résultats de l'*application* 2 confirment que :

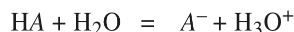
Pour interpréter les propriétés physiques d'espèces moléculaires, il est nécessaire de prendre en compte les deux types d'interactions :
– celles de van der Waals selon leur polarité et leur polarisabilité ; l'étude de la polarité implique l'étude préalable de la géométrie (V.S.E.P.R.), des moments dipolaires de liaison et de ceux des doublets libres ;
– celles liées à l'existence de liaisons hydrogène *intermoléculaires* et le cas échéant *intramoléculaires.*

***Pour s'entraîner :* ex. 15 et 16**

2.3.4. Évolution des propriétés acido-basiques : influence des liaisons hydrogène intramoléculaires

Pour l'acide 2-hydroxybenzoïque, $pK_A = 3,0$ alors que pour l'acide 4-hydroxybenzoïque $pK_A = 4,6$ (*doc.* 33). Comment interpréter cette différence ?

Comme nous le rappellerons au *chapitre* 16, un acide H*A* réagit avec l'eau selon une réaction d'équation :



$$HA + H_2O \;=\; A^- + H_3O^+$$

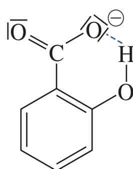
caractérisée par une constante d'équilibre : $K_A = \dfrac{[A^-]\,.\,[H_3O^+]}{[HA]}$

L'acide H*A* est d'autant plus fort qu'il perd facilement un proton et donc que sa base conjuguée se forme facilement (*). **Tout effet stabilisant la base conjuguée rend l'acide plus fort.**

(*) Un acide est d'autant plus fort que la valeur de sa constante d'acidité K_A est élevée ou, ce qui est équivalent, que celle de son pK_A est faible ($pK_A = -\log K_A$).

Contrairement à celle de l'acide 4-hydroxybenzoïque, la base conjuguée de l'acide 2-hydroxybenzoïque est stabilisée par la formation d'une liaison hydrogène intramoléculaire (*doc.* 34), d'où les valeurs observées.

***Pour s'entraîner :* ex. 17**



Doc. 34 La liaison hydrogène intra-moléculaire qui se forme, stabilise la base conjuguée de l'acide 2-hydroxybenzoïque.

2.3.5. Liaison hydrogène et spectroscopie infrarouge

Le principe de la spectroscopie infrarouge (I.R.) est décrit dans l'*annexe* 9 ; intéressons-nous à la bande d'absorption due à la vibration de la liaison O–H présente dans les alcools ou les acides carboxyliques.

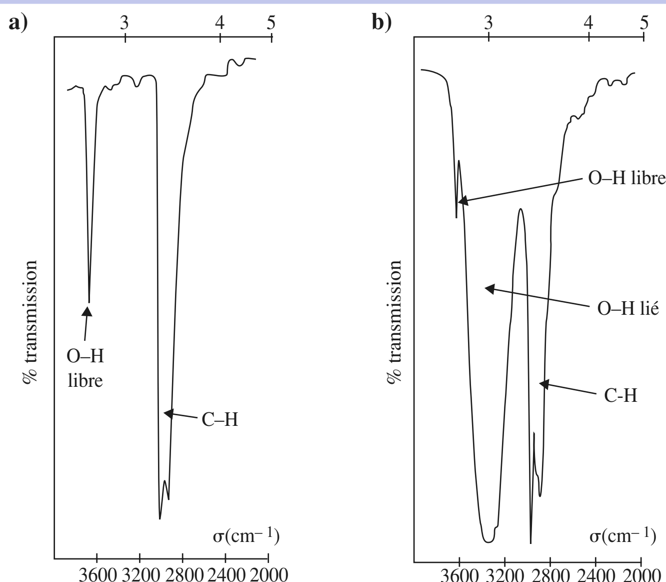
L'association des molécules de ces composés oxygénés par liaisons hydrogène modifie la position et la forme de la bande d'absorption :

– **pour un groupe O–H *libre*,** c'est-à-dire non engagé dans une liaison hydrogène, le spectre présente **une bande fine à environ 3 700 cm^{-1}**, c'est le cas pour l'éthanol en phase vapeur ou en solution diluée dans un solvant avec lequel il n'établit pas de liaisons hydrogène (*doc.* 35 a, page suivante) ;

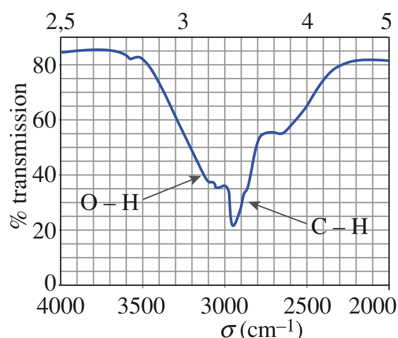
– **pour un groupe O–H *lié*,** c'est-à-dire participant à des liaisons hydrogène, on observe **une bande relativement large vers 3 350 cm^{-1}**, c'est le cas pour l'éthanol pur ou en solutions concentrées (*doc.* 35 b, page suivante).

Cette diminution du nombre d'onde σ résulte de l'affaiblissement de la liaison covalente O–H et par conséquent de la constante de force k de cette liaison (**).

(**) Lire l'*annexe* 9.



Doc. 35 Extraits des spectres infrarouge de l'éthanol $CH_3–CH_2–O–H$:
a) en phase vapeur ;
b) en solution à 10 % en masse dans le tétrachlorométhane.



Doc. 36 Spectre infrarouge de l'acide éthanoïque concentré.

Le spectre I.R. de l'acide éthanoïque en solution relativement concentrée (*doc.* 36) présente un net chevauchement de la bande due à la vibration des liaisons C–H et de la bande due aux vibrations des liaisons O–H ; un tel chevauchement est caractéristique de groupes O–H fortement liés.

La spectroscopie infrarouge est une technique très utilisée pour détecter la présence de liaisons hydrogène tant à l'état solide qu'en solution pour des espèces minérales ou organiques.

2.3.6. Autres conséquences de la présence de liaison hydrogène

Parmi les nombreuses propriétés physiques qui dépendent de la présence de liaisons hydrogène, et éventuellement d'interactions de van der Waals, on peut encore citer la *masse volumique* et la *viscosité*.

■ La présence de liaisons hydrogène intermoléculaires ou intramoléculaires a généralement pour effet de « resserrer » les molécules les unes contre les autres, ce qui diminue le volume molaire et ainsi **augmente la masse volumique.**

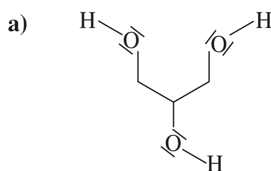
Ainsi à 20 °C, la masse volumique du butan–1–ol $CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–OH$ qui présente des liaisons hydrogène, est de 0,8098 $g.cm^{-3}$ alors que celle de son isomère l'éthoxyéthane ou « éther » $CH_3–CH_2–O–CH_2–CH_3$, dépourvu de liaisons hydrogène, n'est que de 0,7410 $g.cm^{-3}$.

■ Les liaisons hydrogène intermoléculaires associent les molécules des liquides entre elles, ce qui a pour effet de rendre plus difficiles leurs déplacements relatifs. La présence de liaisons hydrogène réduit donc la fluidité d'un liquide et en **augmente la viscosité.**

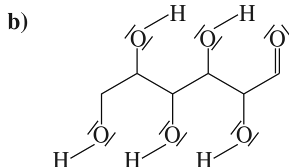
Ainsi à 0 °C, la viscosité du butan–1–ol est dix huit fois plus grande que celle de son isomère l'éthoxyéthane ou « éther ».

Il est facile de vérifier au laboratoire que le glycérol (*doc.* 37 a) est un liquide très visqueux et qu'une solution concentrée de glucose (*doc.* 37 b) est très sirupeuse.

a)



b)



Doc. 37 Formules topologiques : **a)** du glycérol ou propan-1,2,3-triol ; **b)** du glucose.
Chaque molécule peut participer à de nombreuses liaisons hydrogène.

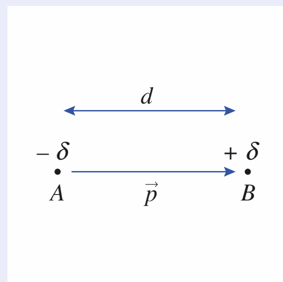
***Pour s'entraîner :* ex. 18 et 19**

CQFR

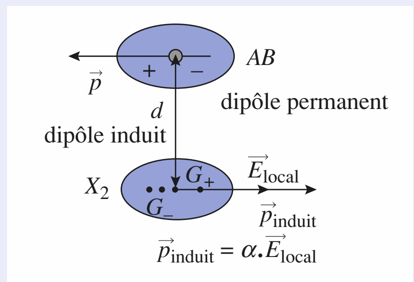
Les interactions de van der Waals

• Les interactions de van der Waals mettent en jeu **des forces électrostatiques attractives entre dipôles** et se caractérisent par une *faible énergie* (quelques dizaines de kilojoules par mole) et une *courte portée* (quelques centaines de picomètres).

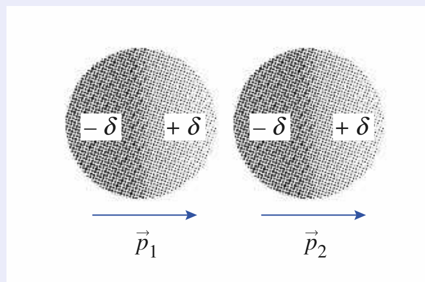
• Les dipôles qui interagissent peuvent être **permanents** (*doc.* 1)**, induit** (*doc.* 2) ou **instantanés induits** (*doc.* 3) :



Doc. 1 Dipôle permanent $p = \delta . e . d$



Doc. 2 Dipôle induit : $p_{induit} = \alpha(X_2) . E$



Doc. 3 Dipôle instantané induit.

α est la polarisabilité de la molécule X_2. La polarisabilité d'une molécule est proportionnelle au volume de celle-ci : plus une molécule est volumineuse, plus elle est polarisable et plus les interactions de van der Waals entre les molécules sont intenses.

• Les interactions de van der Waals correspondent à trois types d'effets :
– **effet d'orientation** ou interaction de Keesom entre dipôles permanents ;
– **effet d'induction** ou interaction de Debye entre dipôles permanents et dipôles induits ;
– **effet de dispersion** ou interaction de London entre dipôles instantanés et induits.

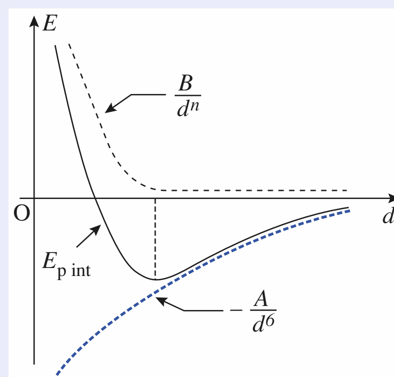
Chacune de ces interactions est caractérisée par une énergie potentielle de la forme $E_p = -K / d^6$.

Pour une molécule polaire, l'énergie potentielle d'attraction E_{vdW} s'écrit alors :

$$E_{vdW} = -\frac{K_K + K_D + K_L}{d^6} = -\frac{A}{d^6}$$

Une force d'attraction intermoléculaire, dite *force de van der Waals* dérive de cette énergie potentielle : elle varie en $\frac{1}{d^7}$.

• L'état d'équilibre d'un système moléculaire résulte de la superposition d'interactions attractives de van der Waals et d'interactions répulsives entre nuages électroniques. À l'équilibre, l'énergie potentielle d'interaction $E_{p\ int}$ est minimale (*doc.* 4). La distance internucléaire entre deux atomes non liés à l'équilibre permet de définir le *rayon de van der Waals* des atomes dans les molécules.

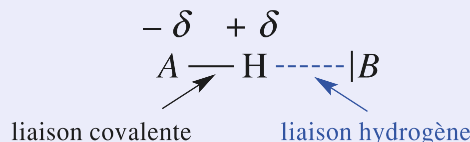


Doc. 4 Énergies potentielles d'interaction.

• Les interactions de van der Waals permettent d'expliquer :
– la liquéfaction et la solidification d'espèces moléculaires ;
– l'évolution des températures de changement d'état des « gaz nobles », des dihalogènes, des hydrocarbures…
– les différences de solubilité d'un même soluté dans divers solvants…

La liaison hydrogène

• Une liaison hydrogène se forme lorsqu'un atome d'hydrogène lié à un atome très électronégatif, noté *A*, se rapproche d'un atome *B*, également très électronégatif et porteur d'un doublet libre.



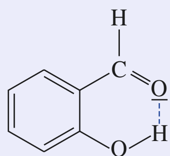
Les atomes *A* et *B* pouvant intervenir sont essentiellement des atomes de fluor F, d'oxygène O et d'azote N et plus rarement de chlore.

• L'énergie d'une liaison hydrogène est de l'ordre de quelques dizaines de kilojoules par mole, soit environ *dix fois moins que pour une liaison covalente*. Cette énergie est généralement supérieure à celles associées aux interactions de van der Waals. L'existence de la liaison hydrogène se manifeste par une énergie de liaison en général plus forte que l'énergie d'interaction de van der Waals.

• Les trois atomes *A*, H et *B* impliqués dans une liaison hydrogène sont généralement alignés. La liaison hydrogène *B*-----H est environ *deux fois plus longue que la liaison covalente B*–H, mais elle est inférieure à la somme des rayons de van der Waals des deux atomes H et *B*.

Lorsque l'atome d'hydrogène d'une liaison *A*–H participe à une liaison hydrogène, la liaison covalente *A*–H est un peu plus longue, ce qui indique un léger affaiblissement.

• Des liaisons hydrogène peuvent s'établir à l'intérieur d'une même molécule, elles sont alors dites *intramoléculaires* (*doc.* 5). Il y a *chélation*. Il est à noter qu'un groupe *A*–H d'une molécule donnée peut participer à des liaisons hydrogène intermoléculaires ou intramoléculaires.



Doc. 5 Liaison hydrogène intramoléculaire.

• Pour interpréter les propriétés physiques d'espèces moléculaires, il est nécessaire de prendre en compte les deux types d'interactions :

– celles de van der Waals, selon leur polarité et leur polarisabilité ;
– celles liées à l'existence de liaisons hydrogène *intermoléculaires* et le cas échéant *intramoléculaires*.

• L'existence de liaison hydrogène est à l'origine :
– des valeurs particulièrement élevées des températures de fusion et d'ébullition du fluorure d'hydrogène HF, de l'ammoniac NH_3 et surtout de l'eau H_2O ;
– des diverses structures cristallines de la glace ;
– de l'association, à l'état liquide ou en solution, de molécules présentant des groupes O–H ou N–H (alcools, acides carboxyliques, amines, polyamides…) ;
– de la grande solubilité dans l'eau des alcools, des acides carboxyliques, des amines à chaînes courtes ;
– du caractère sirupeux des polyols liquides ;
– de l'abaissement du nombre d'onde caractéristique des bandes d'absorption des groupes O–H ou N–H en spectroscopie infrarouge…

Pour certains calculs on pourra utiliser les valeurs suivantes :
$\varepsilon_0 = 8{,}854\,.\,10^{-12}$ F.m^{-1} ;
$e = 1{,}602\,.\,10^{-19}$ C ;
$k_B = 1{,}381\,.\,10^{-23}$ J.K^{-1} ;
$\mathcal{N}_A = 6{,}022\,.\,10^{23}$ mol^{-1} ;
1,00 D = $(10^{-29}/3)$ C.m = $3{,}33\,.\,10^{-30}$ C.m.

Applications directes du cours

1 Nature des interactions

1 • Établir la formule de Lewis, la structure géométrique, puis le caractère polaire ou non polaire des molécules de formules :


N_2, Br_2, HI, CCl_4, CH_3Cl, BF_3, PH_3, CO_2

2 • Rappeler la nature des trois types d'interactions de van der Waals susceptibles de s'établir entre deux molécules.
3 • En déduire celles qui peuvent s'exercer entre les molécules des couples suivants :

a. (N_2, N_2) **b.** (H–I, H–I) **c.** (CCl_4, CCl_4)
d. (BF_3, BF_3) **e.** (CO_2, CO_2) **f.** (Br_2, H–I)
g. (CCl_4, CO_2) **h.** (CH_3Cl, BF_3) **i.** (PH_3, PH_3)
j. (PH_3, CO_2) **k.** (PH_3, H–I) **l.** (CH_3Cl, BF_3).

Données :
Numéro atomique : H : 1 ; B : 5 ; C : 6 ; O : 8 ; F : 9; P : 15 ; Cl : 17 ; Br : 35; I : 53

2 Dipôles permanents fixes

L'énergie potentielle d'interaction E_p de deux dipôles permanents *fixes* de moment dipolaire p_A et p_B distants de d vaut dans le vide :

$$E_p = -\frac{2\,.\,p_A\,.\,p_B}{4\pi\,.\,\varepsilon_0\,.\,d^3}$$

1 • Soit deux molécules d'ozone de moment dipolaire p = 0,66 D distantes de d.
a. Établir la formule de Lewis de l'ozone ; en déduire que cette molécule est effectivement polaire. **SOS**
b. Calculer l'énergie potentielle d'interaction, à l'état solide, de deux molécules d'ozone en joule (J), puis en électron-volt (eV) pour d_1 = 300 pm, puis d_2 = 600 pm.
c. En déduire dans les deux cas, les énergies potentielles d'interaction pour une mole de molécules. Conclure. **SOS**

2 • Les biologistes ont étudié les interactions qui s'établissent entre les groupes amino $-NH_2$ (p_A = 1,3 D) et lipide –NH–CO– (p_A = 3,6 D) de la partie hydrophobe des protéines. Calculer, en kJ.mol^{-1}, l'énergie potentielle d'interaction de ces deux groupes lorsqu'ils sont distants de d = 350 pm.

SOS : 1 • a. *Considérer les formules mésomères les plus probables, puis l'hybride de résonance.*
1 • b. *N'utiliser que des unités du système international.*
1 • c. *Ne compter qu'une fois chaque interaction.*

3 Dipôles permanents libres ; interactions de Keesom

L'énergie potentielle d'interaction E_p de deux dipôles permanents *mobiles* de moment dipolaire p_A et p_B distants de d vaut dans le vide et à la température T :

$$E_K = -\frac{2}{3}\,.\,\frac{p_A^{\,2}\,.\,p_B^{\,2}}{k_B\,.\,T\,.\,(4\pi\,.\,\varepsilon_0)^2\,.\,d^6}$$

où k_B est la constante de Boltzmann.
Soit deux molécules de bromure d'hydrogène H–Br de moment dipolaire p = 0,82 D situées à une distance d = 310 pm.

1 • Calculer l'énergie potentielle d'interaction, dans l'état liquide, de deux molécules de bromure d'hydrogène en joule (J), puis en électron-volt (eV) à 298 K.

2 • En déduire l'énergie potentielle d'interaction pour une mole de molécules de bromure d'hydrogène. Conclure. **SOS**

SOS : 2 • *Ne compter qu'une fois chaque interaction.*

4 Dipôles induits ; interactions de Debye

Le moment dipolaire induit p_{induit} qui apparaît lorsqu'une molécule est placée dans un champ électrique E peut s'écrire :

$$p_{induit} = \alpha\,.\,E = 4\,.\,\pi\,.\,\varepsilon_0\,.\,\alpha'\,.\,E$$

1 • a. Rappeler les unités de p_{induit} et de E dans le système international.
b. En déduire les unités de α et de α'. **SOS**
c. Justifier le nom de *volume de polarisabilité* souvent donné à α'.

2 • L'énergie potentielle d'interaction E_D d'une molécule de méthane CH_4 de volume de polarisabilité :

$$\alpha' = \frac{\alpha}{4\,.\,\pi\,.\,\varepsilon_0} = 2{,}60\,.\,10^{-24}\ \text{cm}^3$$

et d'une molécule de trichlorométhane ou chloroforme de moment dipolaire p = 1,85 D placées à une distance d l'une de l'autre vaut :

$$E_D = -\frac{p^2\,.\,\alpha}{(4\pi\,.\,\varepsilon_0)^2\,.\,d^6}$$

Calculer E_D pour d = 400 pm. Le résultat sera exprimé en joule (J), en électron-volt (eV), puis pour une mole d'interactions. Conclure.

SOS : 1 • b. *Revoir le cours si nécessaire.*

Exercices

5 Polarisabilité des atomes et des ions

1 • Commenter l'évolution des volumes de polarisabilité α'(en 10^{-30} m^3) des halogènes, puis des ions halogénures. Pour chaque élément, justifier l'écart observé pour les deux valeurs fournies.

espèce	F	Cl	Br	I
volume de polarisabilité α' (10^{-30} m^3)	0,38	2,28	3,34	5,11

espèce	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
volume de polarisabilité α'(10^{-30} m^3)	0,81	2,98	4,24	6,45

2 • Pour chaque série, commenter l'évolution des volumes de polarisabilité α' (en 10^{-30} m^3)

espèce	Be	B	C	N	O	F	Ne
volume de polarisabilité α' (10^{-30} m^3)	5,6	3,0	1,8	1,10	0,80	0,56	0,39

espèce	He	Ne	Ar	Kr	Xe
volume de polarisabilité α' (10^{-30} m^3)	0,16	0,39	1,64	2,48	4,04

6 Dipôles induits instantanés ; interactions de London

1 • Rappeler l'origine des interactions de van der Waals existant entre molécules apolaires. Donner des exemples pratiques de l'existence de ces interactions.

2 • L'énergie potentielle d'interaction E_L entre les dipôles instantanés apparus dans des molécules A et B de polarisabilités α_A et α_B, d'énergies d'ionisation E_{iA} et E_{iB} et situées à une distance d s'écrit :

$$E_L = -\frac{3}{2}\cdot\left(\frac{E_{iA}\,.\,E_{iB}}{E_{iA}+E_{iB}}\right)\cdot\left(\frac{\alpha_A\,.\,\alpha_B}{(4\pi.\,\varepsilon_0)^2.\,d^6}\right)$$

a. Simplifier cette expression lorsque $A = B$.

b. Calculer l'énergie potentielle d'interaction E_L entre deux molécules de dichlore, puis pour une mole de molécules. Conclure. **SOS**

c. Mêmes questions pour le tétrachlorométhane CCl_4. Conclure.

Données :

espèce	dichlore	tétrachloro-méthane
volume de polarisabilité α' : $\alpha' = \alpha / (4.\pi.\varepsilon_0)$	$4{,}61\,.\,10^{-30}$ m^3	$10{,}5\,.\,10^{-30}$ m^3
énergie d'ionisation	1 108 kJ.mol^{-1}	1 107 kJ.mol^{-1}
distance d'interaction	360 pm	300 pm

SOS : *Ne compter qu'une fois chaque interaction.*

7 Interactions attractives, interactions répulsives

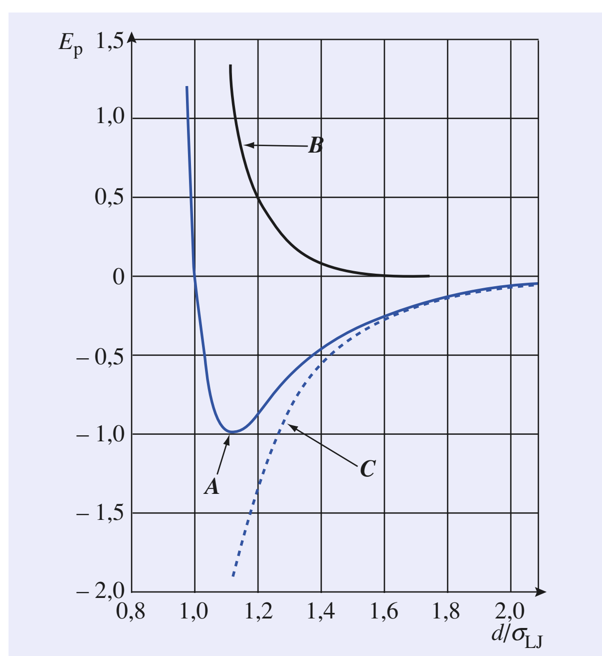
Les graphes A, B et C du document ci-dessous représentent, en fonction du rapport d/σ_{LJ}, les énergies potentielles répulsive E_{pr}, attractive E_{pa}, et globale E_{pg}, pour des molécules de krypton liquide en interaction à la distance d l'une de l'autre.

1 • Attribuer chacun des graphes aux énergies E_{pr}, E_{pa} et E_{pg}

2 • Que représente la valeur $d = \sigma_{LJ}$?

3 • Que représente le minimum du graphe A ?

4 • En déduire le rayon de van der Waals des molécules monoatomiques considérées.



8 Températures de changement d'état

1 • Corréler l'évolution des températures de changement d'état des dihalogènes à celle des rayons de van der Waals des atomes d'halogène.

espèce	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
rayon de van der Waals (pm)	155	180	190	195
θ_{fus} (°C)	– 220	– 101	– 7	114
$\theta_{éb}$ (°C)	– 188	– 35	59	184

2 • Le tableau ci-dessous donne les températures de fusion du méthane et de quelques-uns de ses dérivés.

espèce	CH_4	CF_4	CCl_4	$CHCl_3$	CH_2Cl_2	CH_3Cl
θ_{fus} (°C)	– 183	– 187	– 23	– 63	– 95	– 97

Analyser l'évolution des températures de fusion :

a. pour les espèces de formules CX_4 (X : H ; F ; Cl) ;

b. pour les quatre espèces chlorées.

Données :
Volumes de polarisabilité α' des liaisons C–X :

liaison	C–H	C–F	C–Cl
α' (10^{-30} m^3)	0,67	0,62	2,56

9 Températures de fusion et polarité

1 • Le moment dipolaire du toluène (ou méthylbenzène) C_6H_5–CH_3 vaut $p_T = 0{,}36$ D, p_T étant dirigé du cycle vers le groupe méthyle. Celui du phénol (ou hydroxybenzène) C_6H_5–OH vaut $p_p = 1{,}6$D, p_p étant dirigé du cycle vers le groupe hydroxyde.

a. Écrire des formules mésomères du phénol et justifier le sens de p_p.

b. Déterminer les moments dipolaires du 1,2–méthylphénol et du 1,3–méthylphénol. **SOS**

2 • Interpréter l'évolution de leurs températures de fusion :

espèce	1,2–méthylphénol	1,3–méthylphénol
θ_{fus} (°C)	30,9	12,2

SOS : *Utiliser une construction graphique ou le théorème de Pythagore généralisé.*

10 Températures de changement d'état des alcanes et des halogénoalcanes

Le tableau ci-dessous donne les températures d'ébullition (en °C) des alcanes linéaires R–H et de leurs dérivés halogénés R–X, les 1-halogénoalcanes.

R– \ X	H	F	Cl	Br	I
CH_3–	– 161	– 78	– 24	4	42
CH_3–CH_2–	– 89	– 38	12	38	72
CH_3–$(CH_2)_2$–	– 42	– 2	47	71	102
CH_3–$(CH_2)_3$–	– 1	32	78	102	130
CH_3–$(CH_2)_4$–	36	63	108	130	157

1 • Interpréter l'évolution des températures d'ébullition des composés d'une même colonne.

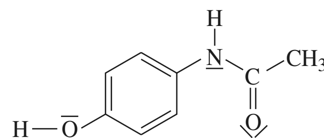
2 • Interpréter l'évolution des températures d'ébullition des composés d'une même ligne.

3 • En observant les valeurs de ce tableau, montrer qu'il existe une règle, dite *règle diagonale,* reliant des espèces ayant sensiblement la même température d'ébullition.

4 • Montrer que l'augmentation de la température d'ébullition d'un halogénoalcane R–X due à un allongement de chaîne est pratiquement indépendante de la nature de X. Proposer une interprétation.

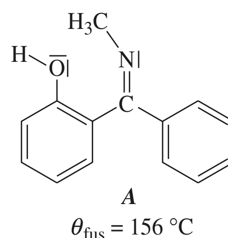
11 Liaisons hydrogène

Indiquer dans la molécule de paracétamol, les atomes pouvant participer à une liaison hydrogène avec l'eau :



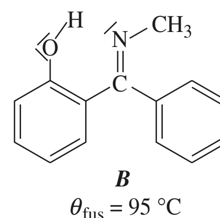
12 Liaisons hydrogène inter- et intramoléculaires

Les deux molécules diastéréoisomères ***A*** et ***B*** ci-après ont des températures de fusion différentes :



A

θ_{fus} = 156 °C



B

θ_{fus} = 95 °C

1 • Justifier que les molécules ***A*** et ***B*** sont des diastéréoisomères

2 • Interpréter l'écart de température observé.

13 Températures d'ébullition d'amines

Interpréter les différences de température d'ébullitions des amines isomères suivantes :
– triméthylamine $(CH_3)_3N$: $\theta_{éb} = 3$ °C ;
– N-méthyléthanamine $C_2H_5–NH–CH_3$: $\theta_{éb} = 37$ °C ;
– propan-1-amine $CH_3–CH_2–CH_2–NH_2$: $\theta_{éb} = 49$ °C.

14 Températures de changement d'état des hydracides

Le tableau ci-dessous donne les températures d'ébullition $\theta_{éb}$ et de fusion θ_{fus} (en °C) des hydracides H–*X*

hydracide	H–F	H–Cl	H–Br	H–I
θ_{fus} (°C)	– 83	– 114	– 87	– 51
$\theta_{éb}$ (°C)	20	– 85	– 67	– 35
numéro de période de l'halogène	2	3	4	5

1 • Tracer dans un même repère les graphes $\theta_{fus} = f(n)$ et $\theta_{éb} = g(n)$.

2 • Interpréter l'évolution observée pour $n \geqslant 3$.

3 • À quoi peut-on attribuer les valeurs relatives à l'acide fluorhydrique ?

15 Températures de changement d'état des nitrophénols

Le moment dipolaire du nitrobenzène $C_6H_5–NO_2$ vaut $p_T = 4{,}27$ D, p_N étant dirigé du groupe nitro vers le cycle. Celui du phénol (ou hydroxybenzène) $C_6H_5–OH$ vaut $p_p = 1{,}60$ D, p_p étant dirigé du cycle vers le groupe hydroxyle.

1 • a. Écrire des formules mésomères du phénol et du nitrobenzène ; justifier les sens de p_p et p_N.

b. Déterminer les moments dipolaires du 1,2-nitrophénol, du 1,3-nitrophénol et du 1,4-nitrophénol. **SOS**

2 • Le tableau ci-dessous donne les températures d'ébullition $\theta_{éb}$ des isomères du nitrophénol sous une pression $p = 70$ mm Hg :

espèce	1,2–nitrophénol	1,3–nitrophénol	1,4–nitrophénol
$\theta_{éb}$ (°C)	116	194	201

Commenter l'évolution des températures d'ébullition : **SOS**

a. entre les isomères 1,3 et 1,4 ;

b. entre l'isomère 1,2 et les deux précédents.

SOS : 1 • b. *Utiliser une construction graphique ou le théorème de Pythagore généralisé.*
2 • *Considérer l'ensemble des interactions susceptibles de s'établir entre les molécules considérées.*

16 Liaison hydrogène

La distance entre deux atomes de fluor est de 249 pm dans le fluorure d'hydrogène cristallin.

1 • Sachant que la liaison covalente H – F est de 92 pm, en déduire la longueur de la liaison hydrogène H-----F.

2 • Comparer la précédente liaison hydrogène à celle observée dans la glace pour laquelle la distance séparant deux atomes d'oxygène est de 276 pm.
On admettra que la longueur de la liaison covalente O–H dans la glace est la même que celle observée dans la molécule d'eau du liquide de moment dipolaire $p(H_2O) = 1{,}84$ D avec un pourcentage ionique de 32 %.

Donnée :
Dans la molécule d'eau du liquide l'angle $\widehat{HOH}$ vaut 104,5°.

17 Acidité des hydroxyphénols

Le 1,2-hydroxyphénol ou *catéchol* a un $pK_A = 9{,}85$ alors que le 1,4-hydoxyphénol ou *hydroquinone* a un $pK_A = 10{,}35$.
Proposer une explication justifiant cette différence.

18 Relation entre structure et solubilité dans l'eau

Classer par ordre croissant de solubilité dans l'eau les trois composés suivants :

a. acide éthanoïque CH_3CO_2H ;

b. chloroéthane CH_3CH_2Cl ;

c. propanone $CH_3–C(=O)–CH_3$.

19 Viscosité et densité

1 • L'acide sulfurique H_2SO_4 est un diacide et l'acide phosphorique H_3PO_4 un triacide ; tous deux sont des oxacides, c'est-à-dire qu'ils présentent des groupes – O–H

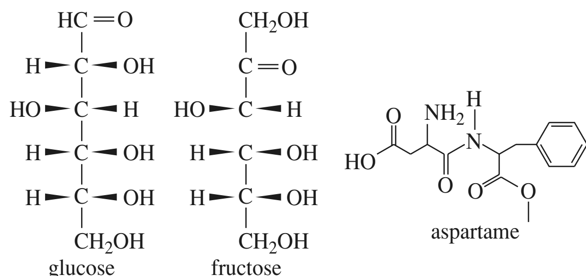
a. Établir la formule de Lewis de ces deux acides. **SOS**

b. La densité et la viscosité de ces deux acides sont particulièrement élevées. Justifier.

2 • Comment distinguer facilement un *sirop* de menthe ou de grenadine sucré au glucose ou au fructose d'un *sirop* « allégé » ou édulcoré à l'aspartame.

Données :

Formules :



SOS : 1 • a. *Rechercher les numéros atomiques dans la classification périodique en fin d'ouvrage ; le soufre et le phosphore sont les deux atomes centraux.*

Utilisation des acquis

20 Composés hydrogénés des éléments de la quatorzième colonne

1 • Le tableau ci-dessous donne les températures d'ébullition $\theta_{éb}$ de CH_4, SiH_4 et GeH_4.

espèce	CH_4	SiH_4	GeH_4
$\theta_{éb}$ (°C)	– 161	– 112	– 88

a. Préciser la géométrie des ces trois hydrures ; sont-ils polaires ?

b. En déduire la nature des interactions de van der Waals mises en jeu dans chacun des trois liquides.

c. Commenter l'évolution de leurs températures d'ébullition.

2 • Le tableau ci-dessous fournit les températures de changement d'état des silanes linéaires, composés analogues aux alcanes dans lesquels le silicium remplace le carbone.

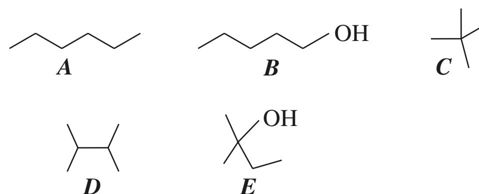
espèce	SiH_4	Si_2H_6	Si_3H_8	Si_4H_{10}
θ_{fus} (°C)	– 185	– 132	– 117	– 90
$\theta_{éb}$ (°C)	– 112	– 14	53	108

a. Commenter l'évolution de ces deux séries de températures.

b. La température d'ébullition de $SiH_3–SiH(SiH_3)–SiH_3$ est-elle supérieure ou inférieure à 108 °C ?

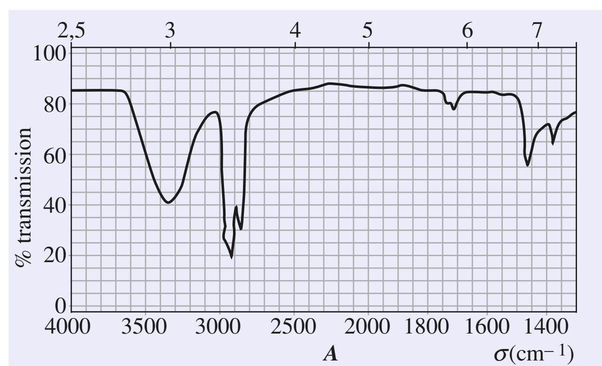
21 Températures d'ébullition

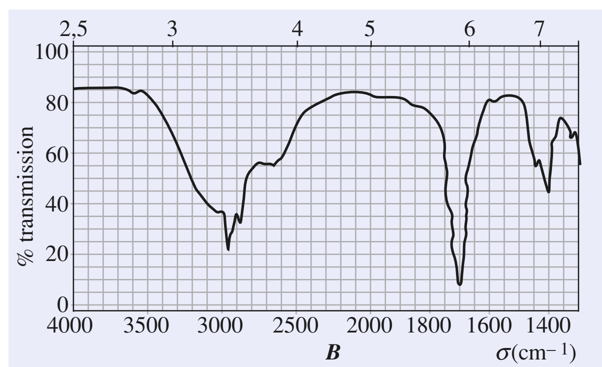
Classer les composés suivants dans l'ordre croissant de leurs températures d'ébullition.



22 Spectroscopie en chimie organique et liaison hydrogène

Les documents ci-dessous constituent un extrait du spectre infrarouge en solution relativement concentrée du propan-1-ol ***A*** et de l'acide propanoïque ***B***.





1 • À l'aide de la table fournie à l'*annexe* 9 retrouver quelques bandes caractéristiques.

2 • Proposer une explication justifiant la position de la bande d'absorption due à la vibration de la liaison O–H dans les deux spectres par rapport à la valeur $\sigma = 3\,600\ cm^{-1}$ souvent donnée pour cette bande.

3 • Comment justifier que $\sigma(O–H)_B < \sigma(O–H)_A$.

23 Forces de diacides

Le tableau ci-après donne les pK_A des acides (*Z*) et (*E*)-butènedioïque.

acide (*Z*)-butènedioïque	$pK_{A1} = 1{,}9$	$pK_{A2} = 6{,}2$
acide (*E*)-butènedioïque	$pK_{A1} = 3{,}0$	$pK_{A2} = 4{,}4$

Proposer une explication permettant de justifier que : **SOS**

$$pK_{A1}(Z) < pK_{A1}(E)$$
$$pK_{A2}(Z) > pK_{A2}(E)$$

SOS : *Écrire les formules semi-développées des bases conjuguées des deux diacides et étudier le rôle d'éventuelles liaisons hydrogène intramoléculaires.*

24 Potentiel de Lennard-Jones

L'énergie totale d'interaction attractive et répulsive entre atomes ou molécules mobiles peut s'exprimer sous la forme d'un potentiel (12,6) dit de Lennard-Jones :

$$E_{LJ}(d) = 4\varepsilon \cdot \left[\left(\frac{\sigma}{d}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{d}\right)^{6}\right]$$

1 • Expliciter la nature des deux termes définissant la fonction $E_{LJ}(d)$ et tracer l'allure des deux fonctions correspondantes.

2 • Déterminer ce que représente le paramètre σ.

3 • a. Calculer la dérivée de $E_{LJ}(d)$.

b. Préciser la valeur d_0 du minimum de $E_{LJ}(d)$ en fonction de σ.

c. En déduire ce que représente le paramètre ε.

d. Tracer sur la figure relative à la question **1**) l'allure de la fonction $E_{LJ}(d)$

4 • Déterminer le rayon de van der Waals de l'argon sachant que $\sigma = 342$ pm.

5 • L'énergie de vaporisation de l'argon est de 6,51 $kJ \cdot mol^{-1}$. Sachant que $\varepsilon = 1{,}11\ kJ \cdot mol^{-1}$, déterminer la coordinence ou nombre de voisins entourant en moyenne chaque atome d'argon dans le liquide. **SOS**

SOS : *Ne compter qu'une fois chaque interaction.*

12 Composés à liaison carbone-halogène

OBJECTIFS

- Connaître les *possibilités d'évolution, liées à la structure*, des dérivés possédant une liaison carbone-halogène, par *substitution* ou par *élimination*.
- Distinguer les *propriétés nucléophiles* et les *propriétés basiques* de certains réactifs.
- Connaître les *mécanismes limites* de ces réactions de substitution et d'élimination.
- Utiliser ces mécanismes limites pour comprendre *l'influence de différents facteurs* : structure du substrat, nature du groupe nucléofuge, nature du réactif, polarité du solvant et température.
- Connaître les possibilités de stéréosélectivité et de régiosélectivité de ces réactions ; interpréter la stéréosélectivité à l'aide des mécanismes limites.

PRÉREQUIS

- Structure des molécules, schémas de Lewis, géométrie par la méthode V.S.E.P.R., charges formelles (*cf. chap.* 2).
- Notions de mécanisme réactionnel, molécularité, processus (étapes) élémentaires, profil d'énergie potentielle, coordonnée de réaction, intermédiaires de réaction, état de transition, approximations en cinétique des réactions complexes : A.E.Q.S. et étape cinétiquement déterminante (*cf. chap.* 5).
- Électronégativité, polarité d'une liaison, moment dipolaire (*cf. chap.* 2).
- Nucléophilie, électrophilie, acido-basicité de Lewis (*cf. chap.* 7).
- Nomenclature vue en Terminale S (*cf. annexe* 6).

INTRODUCTION

Les composés possédant une liaison carbone-halogène, dont l'appellation générale est dérivés halogénés, sont essentiellement des produits ou intermédiaires de synthèse, mais il en existe à l'état naturel. En 1992, cinq cents composés naturels chlorés étaient connus, un certain nombre en milieu marin. Le plus abondant est le chlorométhane CH_3Cl*, formé, par exemple, sous l'action de bactéries et de micro-organismes marins. Les polyhalogénoalcanes sont d'autant moins inflammables qu'ils « contiennent » plus d'atomes d'halogène ; certains sont alors employés comme agents extincteurs. On appelle fréons des dérivés halogénés dont la molécule renferme au moins un atome de fluor. Les chlorofluorocarbones ou CFC, dont la molécule renferme uniquement des atomes de carbone, de chlore, de fluor, et, pour certaines, des atomes d'hydrogène, sont particulièrement inertes chimiquement et difficiles à détruire. Fluorures exceptés, de nombreux dérivés halogénés sont reconnus cancérogènes ; il en est ainsi de l'iodométhane* ICH_3 *, du 1,2-dichloroéthane* $ClCH_2–CH_2Cl$ *, du tétrachlorométhane (tétrachlorure de carbone)* CCl_4 *, du chlorure de vinyle* $H_2C=CHCl$*. L'action cancérogène est liée à l'alkylation (fixation d'un groupe alkyle) des sites azotés de l'ADN des chromosomes du noyau cellulaire.*
Les dérivés halogénés sont importants du point de vue théorique (car les mécanismes des réactions ont été bien étudiés), et au plan pratique par la grande variété des synthèses qu'ils permettent et par leur emploi comme insecticides, solvants, anesthésiques, … ou, en grandes quantités, comme matières plastiques (polychlorure de vinyle, PVC).

période	groupe VII, colonne 17
2	$_{9}$**F** fluor 19,0
3	$_{17}$**Cl** chlore 35,5
4	$_{35}$**Br** brome 79,9
5	$_{53}$**I** iode 126,9

n° atomique et symbole ; nom ; masse molaire en g.mol^{-1}

Doc. 1 La colonne des halogènes.

1 Composés à liaison carbone-halogène

1.1 • Dérivés étudiés

Nous étudions dans ce chapitre les **réactions liées à la présence d'une liaison carbone-halogène** (*doc.* 1) dans la structure de composés dont l'appellation générale est : **dérivés halogénés**. Nous nous limiterons aux dérivés dont l'atome d'halogène est lié à un atome de carbone tétragonal. Les dérivés fluorés étant très peu réactifs, l'étude sera restreinte aux dérivés chlorés, bromés et iodés.

Les composés les plus simples dérivent des alcanes par remplacement d'un atome d'hydrogène par un atome d'halogène. Leur formule générale est ***R-X***, ***R*** désignant alors un **groupe alkyle**, de formule brute C_nH_{2n+1} . Ils sont nommés **halogénoalcanes** (nomenclature substitutive, à favoriser) ou **halogénures d'alkyle** (nomenclature radico-fonctionnelle) (*doc.* 2) (*cf. annexe* 6).

formule	nom substitutif	nom radico-fonctionnel
H_3C-Cl	chlorométhane	chlorure de méthyle
$H_3C-CHI-CH_3$	2-iodopropane	iodure de 1-méthyléthyle (iodure d'*iso*propyle)
$H_3C-CHBr-CH_2-CH_3$	2-bromobutane	bromure de 1-méthylpropyle (bromure de *s*-butyle)
$(CH_3)_2CH-CHI-CH_2-CH(CH_3)_2$	3-iodo-2,5-diméthylhexane	

Doc. 2 Nom de quelques halogéno alcanes.

1.2 • Classe d'un atome de carbone tétragonal et d'un halogénure d'alkyle

La classe d'un atome de carbone est définie dans le *document* 3.

Un atome de carbone tétragonal établissant 4 liaisons covalentes est dit :	notation usuelle	… s'il est lié à :	halogénure d'alkyle
primaire	I	1 seul autre atome de carbone	$R-CH_2-X$ primaire
secondaire	II	2 autres atomes de carbone	R_2CH-X ou $RR'CH-X$ secondaire
tertiaire	III	3 autres atomes de carbone	R_3C-X ou $RR'R''C-X$ tertiaire
quaternaire	IV	4 autres atomes de carbone	

Doc. 3 Classe d'un atome de carbone tétragonal et d'un halogénure d'alkyle.

Les halogénométhanes H_3C-X sont classés à part, ou regroupés avec les halogénures primaires.

1.3 • Caractéristiques physiques de quelques halogénoalcanes

(*) Lorsque la masse molaire de l'halogène augmente, la polarisabilité (*cf.* § 2.1.1.) de la molécule et donc les interactions de van der Waals (*cf. chap*. 11) à l'état condensé augmentent.

Dans les conditions ordinaires de température et de pression, les halogénoalcanes sont liquides, sauf les premiers termes qui sont gazeux (*doc*. 4). Pour un même groupe alkyle, la température d'ébullition augmente du fluorure à l'iodure, dans le même sens que la masse molaire(*).

Ces composés ne sont pas miscibles à l'eau et forment donc une phase séparée, plus dense que l'eau pour la plupart des bromures, des iodures et des polyhalogénures. Ils sont miscibles à la plupart des liquides organiques et constituent alors de bons solvants.

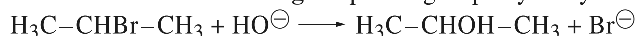
nom	formule	température normale de fusion θ_{fus} (°C)	température normale d'ébullition $\theta_{éb}$ (°C)	densité du liquide (à 20 °C)
fluorométhane	$H_3C{-}F$	– 141,8	– 78,4	0,843
chlorométhane	$H_3C{-}Cl$	– 97,1	– 24,2	0,916
bromométhane	$H_3C{-}Br$	– 93,6	3,6	1,676
iodométhane	$H_3C{-}I$	– 66,4	42,4	2,279
chloroéthane	$H_3CCH_2{-}Cl$	– 136,4	12,3	0,898
bromoéthane	$H_3CCH_2{-}Br$	– 118,6	38,4	1,460
iodoéthane	$H_3CCH_2{-}I$	– 108	72,3	1,936
1-chloropropane	$H_3CCH_2CH_2{-}Cl$	– 122,8	46,6	0,890
1-bromopropane	$H_3CCH_2CH_2{-}Br$	– 110	71	1,353
1-iodopropane	$H_3CCH_2CH_2{-}I$	– 102	102,5	1,749
2-chloropropane	$H_3CCHClCH_3$	– 117,2	36,7	0,862
1-bromobutane	$H_3CCH_2CH_2CH_2{-}Br$	– 112,4	101,6	1,275
2-bromobutane	$H_3CCH_2CHBrCH_3$	– 111,9	91,2	1,258
2-bromo-2-méthylpropane	$(CH_3)_3C{-}Br$	– 16,2	73,3	1,222
dichlorométhane	CH_2Cl_2	– 95,1	40	1,326
trichlorométhane	$CHCl_3$	– 63,5	61,7	1,483
tétrachlorométhane	CCl_4	– 23	76,5	1,594

Doc. 4 Caractéristiques physiques de quelques halogénoalcanes.

2 Réactivité des composés à liaison simple carbone tétragonal-halogène

La liaison carbone-halogène donne lieu à **trois types principaux de réactions**. Présentons-les à partir de trois exemples en considérant le 2-bromopropane :

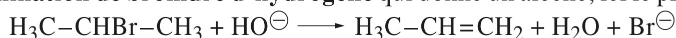
■ **Substitution d'un atome d'halogène** par un groupe hydroxyle –OH :



$$H_3C{-}CHBr{-}CH_3 + HO^{\ominus} \longrightarrow H_3C{-}CHOH{-}CH_3 + Br^{\ominus}$$

Le 2-bromopropane subit une réaction de substitution.

■ **Élimination de bromure d'hydrogène** qui donne un alcène, ici le propène :

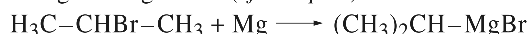


$$H_3C{-}CHBr{-}CH_3 + HO^{\ominus} \longrightarrow H_3C{-}CH{=}CH_2 + H_2O + Br^{\ominus}$$

Cette réaction est en concurrence avec la précédente.

■ **Formation d'un composé organométallique** (à liaison carbone-métal)

Par exemple, un organomagnésien (*cf. chap*. 8) :



$$H_3C{-}CHBr{-}CH_3 + Mg \longrightarrow (CH_3)_2CH{-}MgBr$$

L'étude de la structure de la liaison C–*X* permet de prévoir la réactivité des composés possédant cette liaison.

2.1 • Relation structure-réactivité

2.1.1. Structure de la liaison C–*X*

Le schéma de Lewis de la liaison C–*X* indique une liaison covalente et la présence de trois doublets libres sur l'atome d'halogène : $\mathrm{C}-\overline{\underline{X}}|$

Cette liaison C–*X* est interprétée par la mise en commun de deux électrons, l'un apporté par l'atome de carbone, l'autre par l'atome d'halogène. Elle résulte du recouvrement axial d'une orbitale atomique de l'atome de carbone et d'une orbitale atomique de l'atome d'halogène.

Longueur et énergie de liaison

La longueur de la liaison C–*X* augmente, et l'énergie de la liaison diminue des fluorures aux chlorures, bromures et iodures (*doc.* 5).

liaison OH et C–*Z*	longueur (pm)	χ_P (Z)	*p* (D)	% ionique	$\Delta_{dis}H^0$ (kJ . mol^{-1}) rupture radicalaire	$\Delta_{dis}H^0$ (kJ . mol^{-1}) rupture ionique	α_{rel}
O–H	96		1,5		463		1,35
C–C	154	2,5	0	0	345	2 636	1
C–N	147	3,0	0,7	7	305	2 218	1,15
C–O	143	3,5	0,8	22	356	2 176	1,11
C–F	135	4,0	1,51	43	485	1 883	1,19
C–Cl	177	3,2	1,57	7	327	1 318	4,92
C–Br	194	3,0	1,48		285	1 214	7,0
C–I	214	2,7	1,29		213	1 067	10,9
C–H	109	2,2	0,4		≈ 410		1,29

Doc. 5 Données relatives à quelques liaisons simples.
χ_P = électronégativité de Pauling ; p = moment dipolaire (1 D = 3,33 . 10^{-30} C.m) ; α_{rel} = polarisabilité relative, mesure de la possibilité de déformation du nuage électronique de liaison à l'approche d'un champ électrique ; les grandeurs $\Delta_{dis}H^0$ seront définies plus précisément au chapitre 15, comme les enthalpies standard de dissociation radicalaire et ionique ; elles mesurent l'énergie à fournir dans des conditions particulières pour dissocier la liaison de façon symétrique (coupure homolytique ou radicalaire) ou dissymétrique (coupure hétérolytique ou ionique).

Polarité

La molécule d'un monohalogénoalcane est polaire, elle se comporte comme un dipôle. Les liaisons carbone-carbone et carbone-hydrogène sont très peu polaires et ne participent pratiquement pas à la polarité de la molécule. La polarité de la molécule est donc attribuée à la **polarité de la liaison carbone-halogène C–*X***, conformément à la différence d'électronégativité entre l'atome de carbone et celui d'halogène. Cette polarité est notée $C^{\delta\oplus}-X^{\delta\ominus}$. δ diminue du fluor à l'iode, mais comme la liaison devient plus longue, le moment dipolaire *p* de la liaison reste à peu près constant quel que soit l'halogène.

Polarisabilité de la liaison

Le nuage électronique, correspondant à la description quantique du doublet de la liaison, est déformable sous l'action d'un champ électrique, dû, par exemple, à l'approche d'une charge électrique ; la liaison est dite *polarisable*. Une liaison longue est plus polarisable qu'une liaison courte, car l'attraction des noyaux des atomes sur les électrons est alors plus faible. La polarisabilité de la liaison carbone-halogène augmente ainsi de la liaison C–F à la liaison C–I . La polarisabilité d'une liaison est directement liée à la vitesse de mise en œuvre du doublet de la liaison dans une réaction.

2.1.2. Possibilité de rupture

■ **Rupture radicalaire** (rupture symétrique ou **homolytique**)

Une rupture symétrique forme des radicaux, espèces comportant un électron non apparié, indiqué par un point en exposant (électron célibataire), $R{-}X \longrightarrow R^{\bullet} + X^{\bullet}$. Elle est peu favorable, compte tenu des énergies nécessaires importantes, sans qu'il y ait possibilité de stabilisation efficace des radicaux par un solvant.

■ **Rupture ionique** (ou **hétérolytique**)

La rupture ionique, avec formation d'ions, conforme à la polarité de la liaison, selon le schéma $R{-}X \longrightarrow R^{\oplus} + X^{\ominus}$, est encore plus difficile que la rupture symétrique. Dans un solvant polaire, elle est cependant favorisée par rapport à la rupture radicalaire par la stabilisation des ions par solvatation. **La vitesse des réactions impliquant la rupture de la liaison C–*X* croît des fluorures aux iodures**. **Les iodures réagissent plusieurs fois plus vite que les bromures et 50 à 100 fois plus vite que les chlorures.** Les fluorures sont chimiquement assez inertes ; pour cette raison, ils ne sont pas étudiés dans ce chapitre. Cet ordre de réactivité (opposé à celui de variation de la charge δe) est attribué à la **polarisabilité croissante** de la liaison C–*X*. Les dérivés iodés et bromés présentent à la fois une bonne réactivité et une préparation facile. L'industrie utilise essentiellement les dérivés chlorés, moins chers.

R–F << R–Cl < R–Br < R–I
très peu réactifs — les plus réactifs
où < signifie « réagit moins vite que ».

2.2 • Réactivité

2.2.1. Mode d'attaque de la molécule d'halogénoalcane

■ Compte tenu de la polarité de la liaison C–*X*, **l'atome de carbone $C^{\delta\oplus}$** peut être approché par un doublet libre porté par un atome de réactif, conduisant à l'établissement d'une liaison covalente. L'atome de carbone ne pouvant être entouré de plus de quatre doublets, il convient donc que l'atome d'halogène parte avec le doublet de liaison sous forme d'ion halogénure :

$$\overline{Y}^{\ominus} + \overset{\delta\oplus}{C}{-}\overset{\delta\ominus}{X} \longrightarrow Y{-}C + |\overline{X}|^{\ominus}$$

Ce schéma explique la réaction de substitution indiquée en introduction.

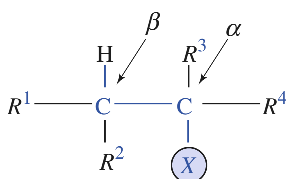
L'atome de carbone $C^{\delta\oplus}$ lié à l'atome d'halogène est accepteur de doublet électronique (pour former une liaison) ; il est donc à la fois un site électrophile et un site acide de Lewis, sensible à des réactifs nucléophiles ou à des bases de Lewis (*doc.* 6).

(*) La réaction d'un acide de Lewis sur une base de Lewis forme un complexe appelé adduit de Lewis. Au *chapitre* 17, sera définie une constante de formation d'un complexe permettant de mesurer le caractère favorable de cette réaction.

critère pris en compte pour caractériser le don ou l'acceptation du doublet	donneur de doublet	accepteur de doublet
***caractère plus ou moins total de la réaction*, mesuré par une constante d'équilibre (*)**	base de Lewis	acide de Lewis
réactivité, mesurée par une *vitesse de réaction*	nucléophile	électrophile

Doc. 6 Définition d'un acide ou d'une base selon Lewis, d'un réactif électrophile ou nucléophile. Dans le cas particulier où la base de Lewis donne son doublet à un ion $H^{\oplus}$, elle se comporte en base de Brønsted, (*cf.* chap. 7, § 2.2.1.).

(*) Positions α et β par rapport à l'atome d'halogène :



■ **L'atome d'halogène constitue du fait de ses doublets libres un site base de Lewis et nucléophile.**

Un doublet peut être donné à des réactifs tels que l'ion $Ag^{\oplus}$, ou le chlorure d'aluminium, accepteurs de doublets, ce qui est indiqué par un petit rectangle ($\square Ag^{\oplus}$, $\square AlCl_3$). D'où la possibilité d'un équilibre tel que :



Dans ce bilan, l'atome d'halogène constitue un site base de Lewis, sensible à l'action d'acides de Lewis. Un doublet libre de l'atome d'halogène ne peut cependant pas donner de liaison efficace avec un proton $H^{\oplus}$, accepteur de doublet.

■ **L'évolution d'un halogénoalcane par élimination résulte de l'arrachement par une base forte de l'atome d'hydrogène porté par l'atome de carbone voisin de l'atome de carbone porteur de l'atome d'halogène ; cet atome d'hydrogène est dit en position β(*) de l'atome d'halogène.**

L'atome H part en fait sous forme d'ion $H^{\oplus}$, le doublet de liaison C–H vient former la double liaison C=C après départ de l'atome d'halogène. Sans préjuger de la chronologie, les mouvements de doublets se font comme l'indique le schéma suivant(**) :



(**) Il convient de distinguer :

- un **schéma réactionnel**, précisant les mouvements de doublets sans prise en considération de la chronologie exacte ;
- et un **mécanisme réactionnel**, qui précise cette chronologie, donc les étapes élémentaires et, si possible, les étapes qui imposent leur vitesse, voire le profil énergétique de la réaction.

Un petit nombre seulement de mécanismes réactionnels est bien établi. Le plus souvent, ils ne sont que postulés.

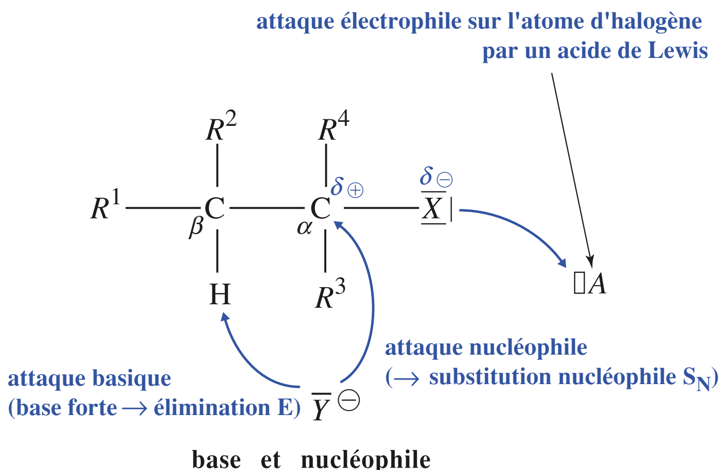
2.2.2. Évolution et classement des réactions

• Dans les réactions de **substitution**, résultant du départ de l'ion $X^{\ominus}$ et de son remplacement par un groupe donneur de doublet où la vitesse de la réaction constitue le paramètre essentiel(***), c'est donc la **qualité nucléophile du réactif** qui intervient et non son caractère basique. La réaction est classée par rapport au dérivé halogéné, considéré comme le substrat(****), et appelé **substitution nucléophile.**

(***) On parle alors de **contrôle cinétique**.

• Dans les réactions d'**élimination**, il faut une force suffisante au réactif pour arracher l'ion $H^{\oplus}$, c'est donc **le caractère basique du réactif** qui intervient et non son caractère nucléophile.

Ces possibilités d'attaque et d'évolution sont résumées dans le schéma suivant :



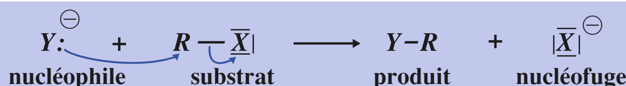
(****) **Substrat, réactif** : dans une réaction entre deux substances, l'une est conventionnellement appelée le substrat ; elle *subit l'attaque du réactif* ; c'est par rapport à elle que la réaction est classée. Si l'une des substances est inorganique, elle constitue alors systématiquement le réactif.

3 Les réactions de substitution nucléophile

3.1 • Bilan, conditions et schéma réactionnel

Le *document* 7, page suivante, présente quelques exemples de réactions possibles à partir d'un halogénoalcane. Ces exemples montrent la grande richesse des réactions possibles.

Toutes ces réactions se déroulent selon le même schéma général :



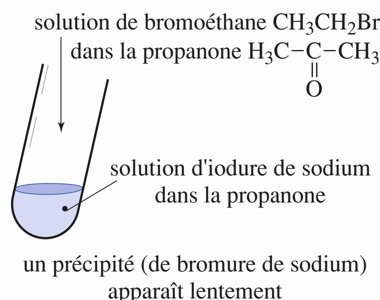
L'atome d'halogène partant avec le doublet de liaison sous forme d'ion halogénure $X^{\ominus}$ est appelé **nucléofuge**.

Les indications de charges partielles et les flèches traduisant les mouvements des doublets font partie de l'écriture raisonnée du schéma réactionnel.

Le site nucléophile du réactif peut être chargé négativement ou neutre, et, dans ce dernier cas, il peut être lié à un atome d'hydrogène qui peut ensuite être éliminé (*doc.* 8).

Doc. 8 Types de réactions selon la nature du nucléophile.

type	exemple
$Nu:^{\ominus} + R-X \longrightarrow Nu-R + X^{\ominus}$	$H-\overline{\underline{O}}|^{\ominus} + H_3C-CH_2-Br \longrightarrow H_3C-CH_2-OH + Br^{\ominus}$
$Nu: + R-X \longrightarrow \overset{\oplus}{Nu}-R + X^{\ominus}$	$(CH_3)_3N: + H_3C-CH_2-Br \longrightarrow H_3C-CH_2-\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3 + Br^{\ominus}$
$H-Nu: + R-X \longrightarrow H-\overset{\oplus}{Nu}-R + X^{\ominus} \rightleftharpoons H^{\oplus} + Nu-R + X^{\ominus}$	$H_2\overline{O} + H_3C-CH_2-Br \longrightarrow H_3C-CH_2-\overset{\oplus}{O}(H)-H + Br^{\ominus}$ (acide conjugué de l'alcool) $\rightleftharpoons H_3C-CH_2-OH + H^{\oplus} + Br^{\ominus}$



Doc. 9 Expérience de substitution nucléophile. Dans la propanone comme solvant, l'action des ions iodure en présence d'ions sodium sur un dérivé chloré ou bromé est favorisée par la précipitation de bromure ou de chlorure de sodium, alors que l'iodure de sodium y est soluble.

Le cation associé à un nucléophile chargé est le plus souvent un ion sodium, potassium ou lithium. Son rôle peut être négligé en première approximation.

Pour que la réaction ait lieu en milieu homogène, on utilise des solvants permettant de dissoudre le dérivé halogéné et le réactif nucléophile. Des mélanges eau-éthanol, l'acétone (ou propanone), le **d**i**m**éthyl**s**ulf**o**xyde $(CH_3)_2\underline{S}=O$ (DMSO), sont souvent employés. Une faible élévation de température est parfois utilisée pour augmenter la vitesse.

Les réactions dans lesquelles le solvant (eau, alcool, ammoniac, ...) est le nucléophile sont appelées **solvolyses** (respectivement **hydrolyse**, alcoolyse, ammoniolyse). La molécule neutre réagit cependant beaucoup moins vite que l'anion correspondant : ainsi, la molécule d'eau H_2O réagit beaucoup moins vite que l'ion hydroxyde $HO^{\ominus}$ (*cf.* § 3.2.3., *nucléophilie*).

Pour s'entraîner : **ex. 3**

Au schéma réactionnel précédent qui n'indique que les mouvements de doublets, correspondent deux mécanismes réactionnels limites, qui précisent la **chronologie** des ruptures et des formations de liaisons.

nucléophile (réactif, remarques)	**schéma général et exemple**	**produit**	**exemple de solvant**
ion hydroxyde $H-O^{\ominus}$ (hydroxyde de sodium ou de potassium)	$H-\overline{O}\vert^{\ominus} + R-X \longrightarrow X^{\ominus} + R-OH$ $H-\overline{O}\vert^{\ominus} + CH_3Cl \longrightarrow Cl^{\ominus} + H_3C-OH$ chlorométhane méthanol	**alcool**	eau, eau-éthanol, dioxane
HOH (réaction d'hydrolyse)	$H_2O + R-X \longrightarrow R-\overset{\oplus}{O}(H)-H + X^{\ominus} \longrightarrow R-\overline{O}(H)\vert + H^{\oplus} + X^{\ominus}$ $H_2O + (CH_3)_3C-Br \longrightarrow (CH_3)_3C-\overset{\oplus}{O}H_2 + Br^{\ominus} \longrightarrow (CH_3)_3C-OH + H^{\oplus} + Br^{\ominus}$ 2-bromo-2-méthylpropane 2-méthylpropan-2-ol	**alcool**	eau, dioxane
ion alkoxyde $R'-O^{\ominus}$, base conjuguée d'un alcool (**ion alcanolate** si R est un groupe alkyle)	$R'-\overline{O}\vert^{\ominus} + R-X \longrightarrow X^{\ominus} + R'-O-R$ $O^{\ominus}$ + Br ⟶ O + $Br^{\ominus}$ (66 %) 2-méthylpropan-1-olate 1-éthoxy-2-méthylpropane	**éther-oxyde** synthèse de Williamson	alcool correspondant
alcool $R'OH$ (réaction d'alcoolyse)	$R'-\overline{O}(H)\vert + R-X \longrightarrow R'-\overset{\oplus}{O}(H)-R + X^{\ominus} \longrightarrow R'-O-R + H^{\oplus} + X^{\ominus}$	**éther-oxyde**	alcool
ion amidure $NH_2^{\ominus}$	$H_2\overline{N}\vert^{\ominus} + R-X \longrightarrow R-\overline{N}H_2 + X^{\ominus}$	**amine**	NH_3 liquide
ammoniac	$H_3N\vert + R-X \longrightarrow H_3\overset{\oplus}{N}-R + X^{\ominus}$	**ion alkylammonium** puis amine	CH_3OH ou NH_3 liquide
amine	$R'-\overline{N}H_2 + R-X \longrightarrow R'-\overset{\oplus}{N}H_2-R + X^{\ominus}$	**ion alkylammonium,** puis amine	éther, benzène
ion cyanure $CN^{\ominus}$	$\vert N\equiv C\vert^{\ominus} + R-X \longrightarrow R-C\equiv N\vert + X^{\ominus}$ $\vert N\equiv C\vert^{\ominus}$ + Cl ⟶ CN + $Cl^{\ominus}$ (70 %)	**nitrile**	acétone, DMSO
ion halogénure $X'^{\ominus}$ (plus « gros » que X)	$\vert\overline{X'}\vert^{\ominus} + R-X \longrightarrow R-X' + X^{\ominus}$ $I^{\ominus} + Na^{\oplus} + H_3C-CH_2-Br \longrightarrow H_3C-CH_2-I + NaBr\,(s)$ (*doc.* 9)	**halogénure d'alkyle**	acétone ou alcool
ion hydrogénosulfure $HS^{\ominus}$	$H-\overline{S}\vert^{\ominus} + R-X \longrightarrow R-\overline{S}-H + X^{\ominus}$ $K^{\oplus} + HS^{\ominus} +$ Br ⟶ SH $+ Br^{\ominus} + K^{\oplus}$ (74 %) 2-bromononane nonane-2-thiol	**thiol**	alcool
thiolate $R'S^{\ominus}$	$R'-\overline{S}\vert^{\ominus} + R-X \longrightarrow R'-\overline{S}-R + X^{\ominus}$ Br $+ H_3C-\overline{S}\vert^{\ominus} \longrightarrow$ $S-CH_3 + Br^{\ominus}$	**thioéther**	éthanol
ion carboxylate $R'COO^{\ominus}$	$R'-C(=\overline{O}\vert)-\overline{O}\vert^{\ominus} + R-X \longrightarrow R'-C(=O)-O-R + X^{\ominus}$	**ester carboxylique**	acide éthanoïque, éthanol

Doc. 7 Exemples de réactions de substitutions nucléophiles.

3.2 • Mécanisme de substitution nucléophile bimoléculaire S_N2

3.2.1. Données expérimentales

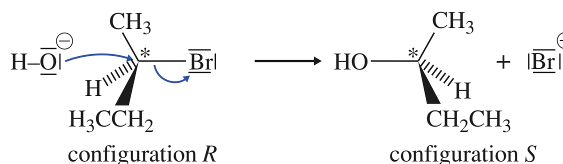
Certaines réactions de substitution nucléophile, telle que :



sont caractérisées par :

• **une cinétique d'ordre global 2** : d'ordres partiels 1 par rapport au dérivé halogéné *RX*, et 1 par rapport au réactif nucléophile $Nu:^{\ominus}$; la vitesse volumique *v* a pour expression $v = k \,.\, [RX] \,.\, [Nu:^{\ominus}]$;

• **une stéréochimie particulière :** l'action des ions iodure sur le (*R*)-2-bromobutane, composé optiquement actif formé de molécules chirales ayant toutes la configuration absolue *R,* conduit à un produit optiquement actif, le (*S*)-2-iodobutane, formé de molécules chirales ayant toutes la configuration absolue *S*.



L'expérience indique qu'il y a inversion du trièdre formé par les trois autres liaisons issues de l'atome de carbone asymétrique ; cette inversion est dite **inversion de configuration relative** de la structure, comme celle du retournement d'un parapluie. Cette inversion de configuration relative est appelée *inversion de* **Walden**, du nom du chimiste qui l'a étudiée.

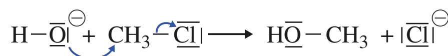
Le produit formé n'est pas énantiomère du produit de départ, car il n'en est même pas isomère. Ici, un bromure conduit à un iodure. La **configuration absolue** est liée au classement des groupes par la règle séquentielle. La configuration absolue du produit est donc opposée à celle du substrat réactif si le groupe du nucléofuge et le groupe du nucléophile ont même priorité dans les classements par la règle séquentielle. Le signe du pouvoir rotatoire n'est d'aucun renseignement car il n'y a pas de relation directe entre la configuration absolue et le signe du pouvoir rotatoire.

Le mécanisme proposé doit expliquer ces observations.

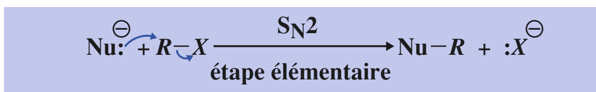
3.2.2. Mécanisme

■ Étape

Un mécanisme en **une seule étape bimoléculaire** est proposé :



ou, plus généralement :



Cette réaction étant élémentaire, sa vitesse est alors de la forme :

$$v = k \,.\, [RX] \,.\, [Nu:^{\ominus}]$$

correspondant bien à la forme trouvée expérimentalement (ordre global 2, en l'absence de dégénérescence)(*).

Le mécanisme est noté $\mathbf{S_N2}$, **S** pour **substitution**, **N** pour **nucléophile** (par rapport au dérivé halogéné, substrat), **2** pour **bimoléculaire**.

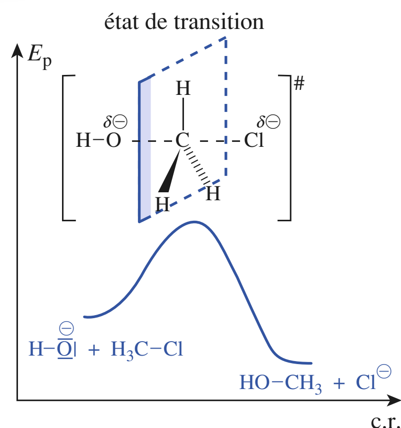
(*) En présence d'un grand excès de l'un des réactifs, par exemple, $Nu:^{\ominus}$ la vitesse s'écrit :

$$v = k \,.\, [RX] \,.\, [Nu:^{\ominus}]$$

$$v \approx k_{app} \,.\, [RX]$$

avec $k_{app} = k \,.\, [Nu:^{\ominus}]$.

La réaction est alors d'ordre global 1.



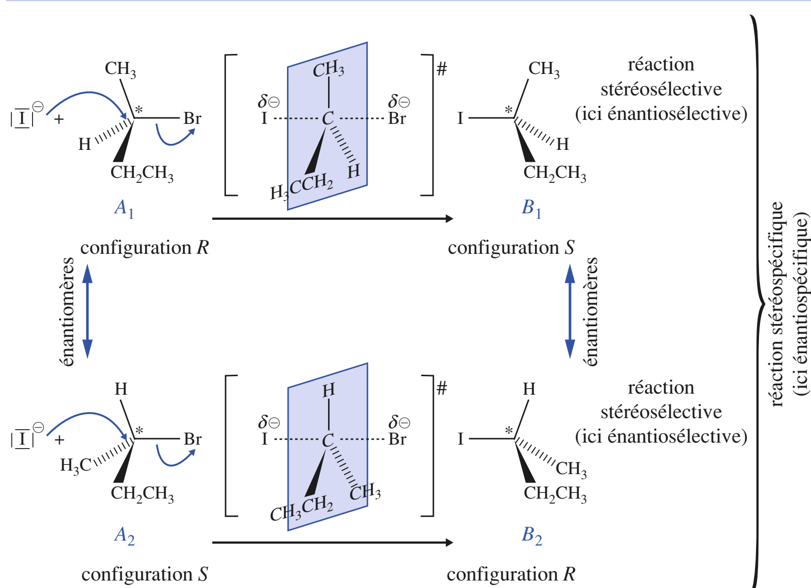
Doc. 10 Profil énergétique et état de transition supposé dans un mécanisme S_N2 .

Profil énergétique et état de transition postulé

Le profil énergétique (*doc*. 10, variation de l'énergie potentielle E_p en fonction de la coordonnée de réaction, c.r., *cf. chap*. 5, § 3.2.) fait intervenir **un seul état de transition**. Celui-ci correspond à la **rupture partielle de la liaison C–*X* et simultanément à la formation partielle de la liaison Nu–C.** Ce processus est ainsi qualifié de **synchrone** ou de **concerté**. Si le nucléophile est neutre, il apparaît des charges partielles $\delta^{\ominus}$ sur *X* et sur le nucléophile. Dans cet état de transition, l'atome de carbone central est pentacoordiné ; sa géométrie apparaît sur le *document* 10. Il y a recouvrement d'une orbitale *p* de l'atome de carbone avec les orbitales convenables des atomes d'halogène et du nucléophile. Dans la représentation schématique, des tirets indiquent ces liaisons partielles.

Stéréochimie

Le mécanisme admis rend compte de l'observation stéréochimique d'une **inversion de configuration relative**. Le *document* 11 le montre sur un exemple.



Doc. 11 Stéréochimie dynamique dans la réaction S_N2 : stéréosélectivité et stéréospécificité.

Pour un substrat A_1 de configuration absolue *R* (pour l'atome de carbone porteur de l'atome d'halogène), dans le cas où le groupe du nucléophile est de même priorité que l'atome d'halogène dans le classement par la règle séquentielle, le produit formé B_1 est de configuration *S* ; le produit B_2, de configuration *R*, énantiomère de B_1, n'est pas obtenu. Compte tenu de cette première observation, la réaction est dite **stéréosélective** ; elle est stéréosélective à 100 % car seul B_1 est obtenu.

Le substrat A_2, de configuration *S*, énantiomère de A_1, conduit, dans les mêmes conditions, au produit B_2, de configuration *R*, énantiomère de B_1. Compte tenu de ces deux observations parallèles, la réaction est dite **stéréospécifique**. Elle est stéréospécifique à 100 % du fait de l'obtention, à chaque fois, d'un seul énantiomère parmi les deux possibles.

Ces observations s'inscrivent dans le schéma plus général de réactions définies comme stéréosélectives et stéréospécifiques données *chapitre* 7, (§ 3.1.2.2.).

Une réaction ayant lieu avec le mécanisme S_N2 est une réaction énantiospécifique à 100 %.

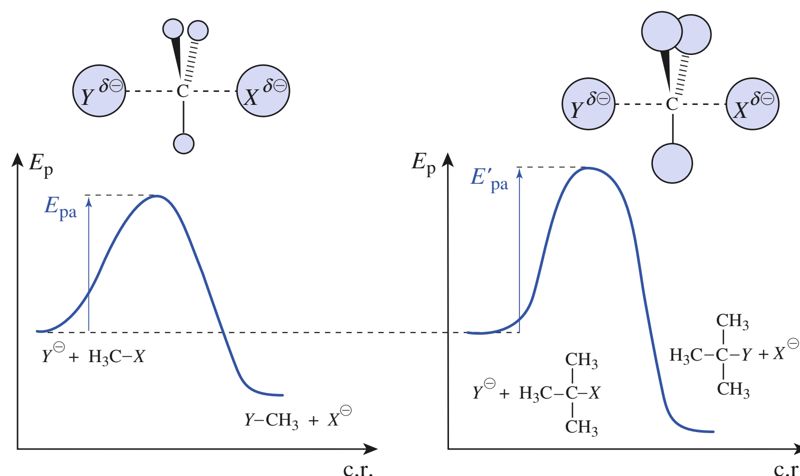
3.2.3. Influence de quelques facteurs

Influence du groupe *R* de *R–X*

Expérimentalement, on observe que, **lors d'un mécanisme S_N2, la vitesse diminue des halogénures primaires aux halogénures secondaires, puis aux halogénures tertiaires. Les halogénures tertiaires réagissent** en général **autrement que par le mécanisme S_N2.** Cette réactivité décroît quand la gêne stérique augmente au niveau de l'atome de carbone porteur de l'halogène. Ceci est schématisé par :

$R^{I}X \;>\; R^{II}X \;>>\; R^{III}X$ où > signifie « réagit plus vite que ».

Cet ordre de réactivité est interprété par une déstabilisation de l'état de transition pentacoordiné par rapport à l'halogénoalcane tétracoordiné lorsque le nombre et l'importance des groupes alkyles portés par l'atome de carbone lié à l'atome d'halogène augmente. Il en résulte une augmentation de l'énergie d'activation, donc une diminution de la constante de vitesse *k* (*doc.* 12).



Doc. 12 Influence de la nature du groupe *R* de *R–X* sur la vitesse d'une réaction S_N2. E_{pa} est l'énergie potentielle d'activation.
$E'_{pa} > E_{pa}$, d'où $k' < k$

Les exemples de réactions donnés au *paragraphe* 3.2.1., mettant en jeu un halogénométhane ou un halogénure primaire ou secondaire, correspondent aux cas favorables pour un mécanisme S_N2.

Influence du réactif nucléophile

La vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration en nucléophile et dépend de sa nature. **La constante de vitesse mesure le pouvoir nucléophile** du réactif (sa nucléophilie). La comparaison des constantes de vitesse de plusieurs réactifs vis-à-vis d'un même substrat (dans les mêmes conditions de température, de solvant, ...) permet de classer ces réactifs selon leur nucléophilie. Les classements peuvent changer selon le substrat, mais des ordres généraux de nucléophilie peuvent être établis (*doc.* 13).

nucléophile	$\dfrac{k_{\text{nucléophile}}}{k_{MeOH}}$
$I^{\ominus}$, $HS^{\ominus}$	$> 10^5$
$Br^{\ominus}$, $HO^{\ominus}$, $RO^{\ominus}$, $CN^{\ominus}$	10^4
$Cl^{\ominus}$, NH_3	10^3
$F^{\ominus}$, $RCO_2^{\ominus}$	10 à 10^2
HOH, *R*OH	1
*R*COOH	10^{-2}

Doc. 13 Ordre de grandeur de la réactivité nucléophile mesurée par le rapport de la constante de vitesse du nucléophile considéré à celle du méthanol $k_{\text{nucléophile}} / k_{MeOH}$, pour des réactions S_N2 dans le méthanol comme solvant.

La nucléophilie d'un réactif dépend :
- **du substrat ;**
- **de sa force** en tant que base de Brønsted :

– l'ion hydroxyde $HO^{\ominus}$ est plus basique et plus nucléophile que l'eau, HOH ;
– l'ion alcanolate $R–O^{\ominus}$ est de même plus basique et plus nucléophile que l'alcool ROH ;
• **de sa polarisabilité :** l'ion iodure est la base indifférente dans l'eau conjuguée de l'acide fort HI, mais c'est un bon nucléophile, souvent meilleur que l'ion hydroxyde, pourtant base plus forte. L'ion iodure est gros, le doublet électronique responsable de la nucléophilie est plus déformable à l'approche d'une charge positive que celui de l'ion hydroxyde. De même, l'ion hydrogénosulfure $HS^{\ominus}$ est plus nucléophile bien que moins basique que l'ion hydroxyde ;
• **de l'encombrement stérique du réactif :** $v(HO^{\ominus}) >> v((CH_3)_3CO^{\ominus})$, bien que l'ion $(CH_3)_3CO^{\ominus}$ soit plus basique que l'ion hydroxyde.

Influence de la polarité du solvant

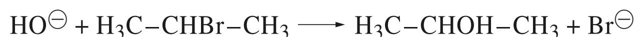
Le solvant intervient par son caractère polaire et par son aptitude à établir des liaisons hydrogène pour solvater plus spécifiquement les espèces possédant un doublet libre porté par un hétéroatome. Ce deuxième aspect important dépasse le cadre du programme de première année.

Le caractère polaire est lié, à l'échelle microscopique, à la polarité et à la polarisabilité de la molécule de solvant et, à l'échelle macroscopique, à la constante diélectrique ε_r du solvant. Celle-ci est une fonction croissante du moment dipolaire de la molécule de solvant et de sa polarisabilité.
Les résultats expérimentaux sont résumés au *document* 14 a.

Doc. 14 a. Influence du solvant sur une réaction S_N2 : cette influence est faible.

pour une réaction du type :	(1) $Nu:^{\ominus} + RX \longrightarrow ...$	(2) $Nu: + R–X \longrightarrow ...$
une augmentation de la polarité du solvant entraîne :	une faible diminution de la vitesse	une faible augmentation de la vitesse

Considérons une réaction du type (1) dans laquelle le nucléophile est un anion :



$$HO^{\ominus} + H_3C–CHBr–CH_3 \longrightarrow H_3C–CHOH–CH_3 + Br^{\ominus}$$

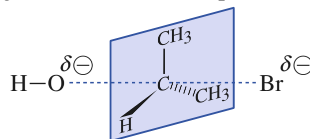
Soit k_{EtOH}, la constante de vitesse dans le solvant éthanol ; la constante est $k' = 0{,}5\, k_{EtOH}$ dans un mélange éthanol (60 % en volume) – eau (40 % en volume). Les caractéristiques des deux solvants sont données au *document* 14 b.

solvant	**constante diélectrique ε_r**	**moment dipolaire p (D)**
éthanol	24,3	1,68
eau	78,5	1,85

Doc. 14 b. Caractéristiques des solvants éthanol et eau.

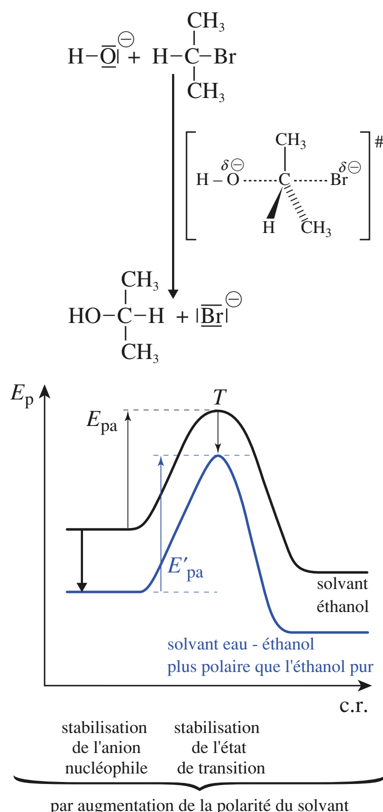
Un solvant polaire solvate d'autant mieux un ion, que cet ion est plus petit et que sa charge est plus forte ou plus localisée.

En considérant que l'introduction d'eau dans l'éthanol fait évoluer les propriétés du solvant de celles de l'éthanol vers celles de l'eau, il en résulte une augmentation de polarité du solvant. Celle-ci a pour effet de stabiliser davantage l'état initial ($HO^{\ominus} + H_3C–CHBr–CH_3$) par une meilleure solvatation des ions hydroxyde, dont la charge – e est localisée, que l'état de transition supposé :



où cette charge – e est dispersée sur l'atome d'halogène partant et l'atome d'oxygène de l'ion hydroxyde attaquant. Le profil énergétique (*doc.* 15) illustre que l'énergie potentielle d'activation E_{pa} est un peu plus grande pour le mélange éthanol-eau que pour l'éthanol, ce qui entraîne une faible diminution de la constante de vitesse.

Le cas d'une réaction de type (2) est discuté dans l'*exercice* 8.



Doc. 15 Influence de la polarité du solvant pour une réaction S_N2.
$E'_{pa} > E_{pa}$, d'où $k' < k$

■ Influence de la nature du nucléofuge

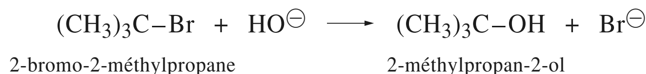
La liaison C–*X* se rompant d'autant plus rapidement qu'elle est plus polarisable, la vitesse croît de *R*–F à *R*–I (*cf.* § 2.1.2.).

Pour s'entraîner : ex. 5 et 6

3.3 • Mécanisme de substitution nucléophile monomoléculaire S_N1

3.3.1. Données expérimentales

Certaines réactions de substitutions nucléophiles, comme l'action des ions hydroxyde sur le 2-bromo-2-méthylpropane (bromure de tertiobutyle) :



$$(CH_3)_3C{-}Br \;+\; HO^{\ominus} \longrightarrow (CH_3)_3C{-}OH \;+\; Br^{\ominus}$$

2-bromo-2-méthylpropane — 2-méthylpropan-2-ol

sont caractérisées par :

- **une cinétique d'ordre global 1**, d'ordre partiel 1 par rapport au dérivé halogéné, et zéro par rapport au nucléophile ;
- **l'obtention d'un mélange racémique à partir d'un dérivé halogéné** optiquement actif ; c'est-à-dire que, à partir d'un dérivé halogéné dont les molécules chirales sont de configuration déterminée pour l'atome de carbone porteur de l'atome d'halogène, deux produits formés de molécules chirales énantiomères en quantités égales, formant un mélange racémique, sont obtenus.

3.3.2. Mécanisme

■ Étapes

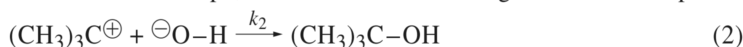
L'étude cinétique suggère que le nucléophile n'intervient pas dans une étape cinétiquement déterminante (E.C.D.). Un mécanisme simplifié en deux étapes peut être proposé(*) :

Dans une **étape monomoléculaire cinétique déterminante**, il y a rupture ionique de la liaison C–*X* et formation d'un carbocation $R^{\oplus}$:



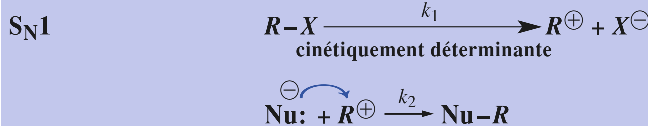
$$(CH_3)_3C{-}Br \xrightarrow[\text{cinétiquement limitante}]{k_1} (CH_3)_3C^{\oplus} + Br^{\ominus} \qquad (1)$$

Puis, dans une deuxième étape, le carbocation formé réagit avec le nucléophile :



$$(CH_3)_3C^{\oplus} + {}^{\ominus}O{-}H \xrightarrow{k_2} (CH_3)_3C{-}OH \qquad (2)$$

S_N1



$$R{-}X \xrightarrow[\text{cinétiquement déterminante}]{k_1} R^{\oplus} + X^{\ominus}$$

$$Nu:^{\ominus} + R^{\oplus} \xrightarrow{k_2} Nu{-}R$$

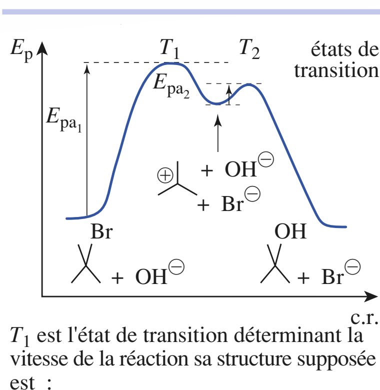
Le mécanisme est noté S_N1, **S** pour **substitution**, **N** pour **nucléophile** (par rapport au dérivé halogéné substrat), **1** pour **monomoléculaire**. L'étape cinétiquement limitante(**) impose sa vitesse, soit $v = k_1 \cdot [RX]$.

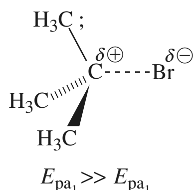
■ Profil énergétique

Le profil énergétique est celui d'une réaction en deux étapes avec un intermédiaire carbocation $R^{\oplus}$ peu stable et deux états de transition (*doc.* 16, page suivante). L'énergie d'activation de la première étape est très supérieure à celle

(*) Voir *chapitre* 5, § 5.1., pour une étude plus complète de ce mécanisme. L'étape (1) est en fait renversable (*cf.* p. 139).

(**) On rencontre indifféremment les deux expressions : *étape cinétiquement déterminante* ou *étape cinétiquement limitante*.





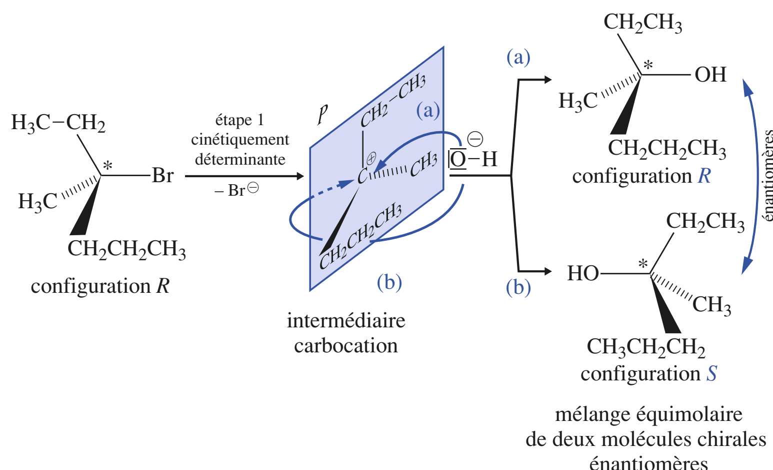
Doc. 16 Profil énergétique d'un exemple de S_N1 .

de la seconde. Dans l'état de transition T_1 : $(H_3C)_3\overset{\delta\oplus}{C}{-}{-}{-}{-}\overset{\delta\ominus}{Br}$, soit $\overset{\delta\oplus}{R}{-}{-}{-}{-}\overset{\delta\ominus}{Br}$ de la première étape, la liaison carbone-halogène est en partie rompue et les charges partielles, $\delta^{\oplus}$ sur l'atome de carbone et $\delta^{\ominus}$ sur l'atome d'halogène, sont beaucoup plus importantes que dans la liaison covalente polarisée C–X du dérivé halogéné.

■ Stéréochimie

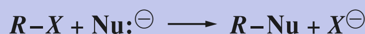
Soit la réaction des ions hydroxyde sur le 3-bromo-3-méthylhexane, de configuration R (*doc*. 17). Dans le carbocation formé dans la première étape, l'atome de carbone qui était lié à l'atome d'halogène ne se trouve plus lié qu'à trois atomes de carbone ou d'hydrogène, donc entouré de trois doublets d'électrons de valence. L'expérience a pu déterminer que les trois liaisons contractées avec ces trois atomes voisins sont à 120° dans un plan P (*doc*. 17).

La répulsion maximum des trois doublets de liaison autour de l'atome de carbone justifie, conformément à la méthode V.S.E.P.R., cette géométrie (*cf. chap*. 2, § 5.). Cet atome de carbone est accepteur du doublet apporté par le nucléophile dans la seconde étape d'un côté ou de l'autre du plan P. Il y a équiprobabilité de former les deux énantiomères du produit. D'où un **mélange racémique, optiquement inactif par compensation.**



Doc. 17 Stéréochimie de la réaction S_N1 : on obtient un mélange racémique. ▶

Une réaction se produisant suivant un mécanisme S_N1 n'est pas stéréosélective.



$$R{-}X + Nu{:}^{\ominus} \longrightarrow R{-}Nu + X^{\ominus}$$

Si R–Nu est chiral, il est obtenu en mélange racémique.

3.3.3. Influence de quelques facteurs

■ Influence du groupe R de RX

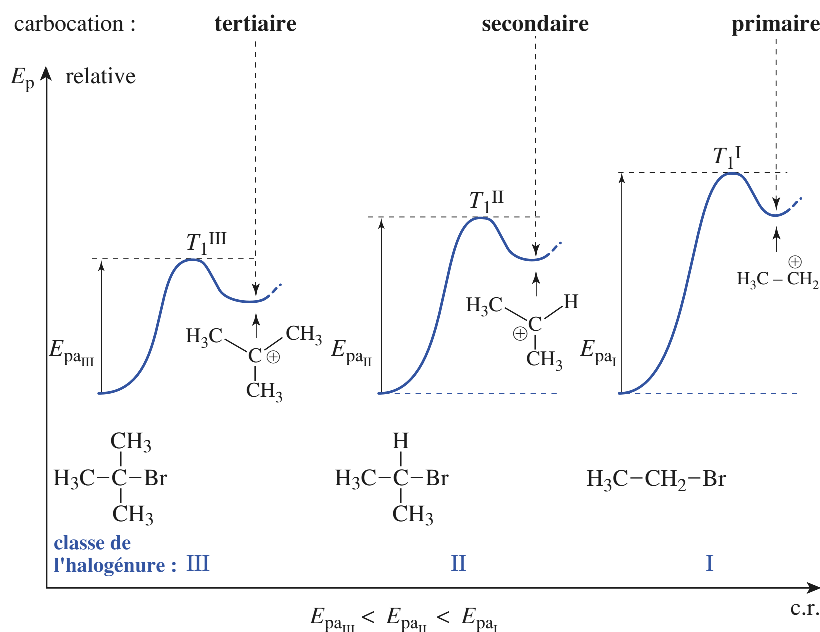
Expérimentalement, on observe que, lors d'un mécanisme S_N1, **la vitesse augmente des halogénures primaires aux halogénures secondaires, puis aux halogénures tertiaires.**

L'influence du groupe R et de sa classe sur la vitesse d'une réaction S_N1 est donc opposée à celle qui était observée sur la vitesse d'une réaction S_N2. Cette réactivité est schématisée par :



$R^{III}X$ >> $R^{II}X$ > $R^{I}X$ où > signifie « réagit plus vite que ».

Cet ordre de réactivité est interprété par une stabilité décroissante de l'intermédiaire réactionnel carbocation et, compte tenu du profil énergétique, (nous l'admettrons) de l'état de transition qui conduit à cet intermédiaire. Un carbocation tertiaire est en effet plus stable qu'un carbocation secondaire, lui-même plus stable qu'un carbocation primaire. Il en résulte une augmentation de l'énergie d'activation, donc une diminution de la constante de vitesse de cette étape qui impose sa vitesse à l'ensemble de la réaction (*doc.* 18).



Doc. 18 Influence du groupe R de $R-X$ sur la vitesse d'une réaction S_N1. E_{pa} est l'énergie potentielle d'activation.

Influence du réactif nucléophile

La force du réactif nucléophile, sa concentration ou sa taille n'ont pas d'influence sur la vitesse de la réaction, ce qui est en accord avec le mécanisme : le nucléophile n'intervient qu'après l'étape cinétiquement limitante.

Influence de la polarité du solvant

Comme l'indiquent les résultats suivants (*doc.* 19) :

Une augmentation de la polarité du solvant augmente la vitesse d'une réaction se produisant selon un mécanisme S_N1.

solvant	constante diélectrique ε_r	moment dipolaire p (D)	constante de vitesse relative k_{rel}
CH_3COOH	6	1,7	1
CH_3OH	33	1,7	4
HCOOH	58	1,5	5 000
H_2O	78	1,85	$1,5 \cdot 10^5$

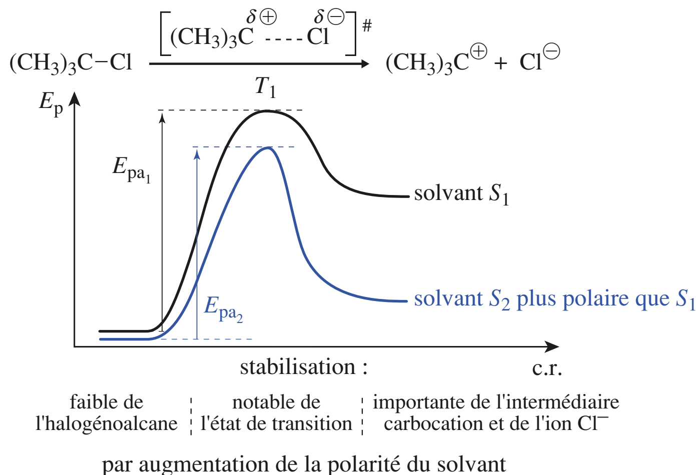
Doc. 19 Constante de vitesse relative de réactions de solvolyse du 2-chloro-2-méthylpropane à 25 °C. La constante de vitesse est celle de l'étape cinétiquement limitante $R-X \longrightarrow R^{\oplus} + X^{\ominus}$. Dans ces exemples, la polarité du solvant croît dans le sens de la constante diélectrique et pas uniquement dans le sens croissant du moment dipolaire.

Une augmentation de polarité du solvant stabilise :

• très peu l'halogénoalcane de départ globalement électriquement neutre (la séparation de charge de la liaison polaire $C-X$ est faible) ;

• davantage l'état de transition dans lequel les charges partielles sont plus importantes que dans l'état de départ. Il en résulte une diminution de l'énergie potentielle d'activation et une augmentation de la vitesse de formation du produit de substitution (*doc*. 20) ;

• et encore plus l'intermédiaire carbocation et l'anion halogénure.



Doc. 20 Influence d'une augmentation de la polarité du solvant sur la vitesse d'une réaction se produisant selon le mécanisme S_N1. $E_{pa_2} < E_{pa_1} \longrightarrow$ constante de vitesse $k_2 > k_1$, d'après la relation d'Arrhenius :

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{\frac{E_{pa_1} - E_{pa_2}}{k_B . T}}$$

k_B = constante de Boltzmann $= \dfrac{R}{\mathcal{N}_A}$.

■ **Influence de la nature du nucléofuge**

La liaison C–X se rompant d'autant plus vite qu'elle est plus polarisable, la vitesse croît de R–F à R–I (*cf*. § 2.1.2.).

■ **Influence de la présence de cations métalliques $Ag^{\oplus}$**

L'expérience montre qu'une solution de nitrate d'argent dans l'éthanol donne un précipité de chlorure d'argent (*doc*. 21) :

– instantanément avec un chlorure d'alkyle tertiaire ;

– lentement à température ambiante avec un chlorure d'alkyle secondaire ;

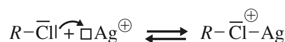
– lentement et à chaud avec un chlorure d'alkyle primaire.

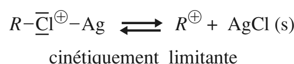
L'ion argent $Ag^{\oplus}$, acide de Lewis, forme avec le dérivé halogéné, base de Lewis, un complexe R–$Cl^{\oplus}$–Ag (*doc*. 21).

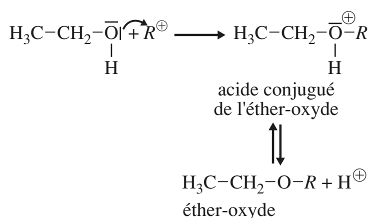
Dans l'étape suivante, AgCl constitue un meilleur nucléofuge que $Cl^{\ominus}$ et favorise une substitution suivant le mécanisme S_N1.

L'ordre de réactivité décroissante est celui de stabilité décroissante du carbocation, c'est-à-dire des halogénures tertiaires aux halogénures primaires.

Cette réaction constitue un test qualitatif de la classe des chlorures d'alkyles.







Doc. 21 Influence de la présence du cation métallique $Ag^{\oplus}$.

3.4 • Caractères comparés des réactions S_N2 et S_N1; compétition S_N2 / S_N1; facteurs de choix

Le *document* 22 résume les caractéristiques comparées des mécanismes S_N2 et S_N1 et l'influence des facteurs agissant sur ces réactions.

mécanisme	S_N2	S_N1
étapes	1 étape synchrone bimoléculaire : $Nu:^{\ominus} + R^1R^2R^3C^*{-}\overline{X}| \rightarrow [\overset{\delta\ominus}{Nu} - - C - - \overset{\delta\ominus}{X}]^{\#} \rightarrow Nu{-}C^*R^1R^2R^3 + |\overline{X}|^{\ominus}$ état de transition T	2 étapes : cinétiquement limitante : $R^1R^2R^3C^*{-}X \xrightarrow{k_1} C^{\oplus}R^1R^2R^3$; $-X^{\ominus}$ monomoléculaire $\xrightarrow[k_2]{Nu:^{\ominus}}$ $Nu{-}C^*R^1R^2R^3$ ou $R^1R^2R^3C{-}Nu$ intermédiaire carbocation plan
vitesse	$v = k.[RX].[Nu:^{\ominus}]$, ordre 2	$v = k_1.[RX]$, ordre 1
stéréochimie	inversion de configuration relative (de Walden) réaction énantiospécifique	racémisation absence de stéréosélectivité
profil d'énergie potentielle	E_p ; T ; E_{p_a} ; $R{-}X + Nu:^{\ominus}$; $R{-}Nu + X^{\ominus}$; c.r.	E_p ; T_1 ; T_2 ; $E_{p_{a_1}}$; $E_{p_{a_2}}$; $R{-}X + Nu:^{\ominus}$; $R^{\oplus} + X^{\ominus} + Nu:^{\ominus}$; $R{-}Nu + X^{\ominus}$; c.r.
influence de X nucléofuge	vitesse : $R{-}I > R{-}Br > R{-}Cl >> R{-}F$ (polarisabilité décroissante de la liaison $C{-}X$)	
influence du groupe R	$\boldsymbol{R^{I}{-}X} > R^{II}{-}X >> R^{III}{-}X$ déstabilisation de l'état de transition par encombrement stérique (le chiffre romain correspond à la classe du groupe R)	$R^{I}{-}X < R^{II}{-}X << \boldsymbol{R^{III}{-}X}$ stabilisation de l'intermédiaire carbocation
influence du réactif nucléophile	La vitesse augmente avec : – sa concentration ; – sa nucléophilie ; et diminue quand il devient plus volumineux.	La vitesse est insensible à : – sa nature ; – sa concentration ; – son encombrement.
influence de la polarité du solvant	La vitesse est assez peu sensible (sens variable) à une modification de polarité du solvant. *Exemple de solvant :* la propanone.	La vitesse augmente quand la polarité (p, ε_r) du solvant augmente. *Exemple de solvant :* H_2O, ROH, HCO_2H
réaction en compétition	élimination E2	élimination E1

Doc. 22 Caractéristiques comparées des mécanismes S_N2 et S_N1 et influence des facteurs agissant sur ces réactions.

Le **mécanisme S_N1 est observé principalement avec des halogénures tertiaires** dont le carbocation est relativement stable. **Le mécanisme S_N2 est rencontré principalement avec les halogénométhanes, les halogénures primaires**, voire avec les halogénures secondaires.

Dans de nombreux cas, des lois cinétiques du type $v = k.[RX] + k'[RX].[Nu^{\ominus}]$ sont observées : le mécanisme est intermédiaire entre les deux mécanismes limites étudiés (ceci peut être équivalent aux deux mécanismes limites simultanés). Dans ce cas, un traitement approprié permet de déterminer séparément les constantes de vitesse k et k' correspondant aux mécanismes limites simultanés S_N1 et S_N2 (*cf. ex.* 37).

Représentation simplifiée des réactions

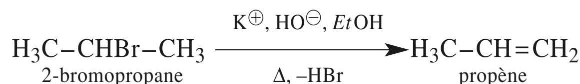
Comme l'indique l'exemple ci-contre, à la place d'une équation, la réaction sur un substrat donné peut être schématisée par l'*indication des réactifs* (en général au-dessus de la flèche), *du solvant, de la température, de la nécessité d'un chauffage,* symbolisé par la lettre Δ, et *des substances éliminées* (précédées du **signe –**). Cette représentation est surtout intéressante lorsque plusieurs étapes successives sont décrites, seule l'évolution du substrat étant ainsi suivie.

4 Les réactions d'élimination

4.1 • Bilan, conditions

■ Le chauffage d'un halogénoalcane $R-X$ en présence d'une base forte conduit à la formation d'un alcène par une réaction d'élimination d'une molécule d'hydracide HX.

Exemple :



Le propène formé dans cette expérience peut être mis en évidence par la décoloration d'une solution aqueuse de dibrome.

L'élimination d'un hydracide halogéné est appelée **déshydrohalogénation**. L'hydracide n'apparaît pas dans le milieu basique, comme le ferait croire l'écriture schématique précédente, mais il se forme l'ion halogénure et l'acide conjugué de la base utilisée. Le schéma général avec une base $B^{\ominus}$ est :



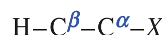
(*) Rappelons qu'un alcène est un hydrocarbure non cyclique possédant une double liaison C=C, sa formule brute est C_nH_{2n}. Plus généralement, un dérivé éthylénique est un composé possédant dans sa structure au moins une double liaison C=C.

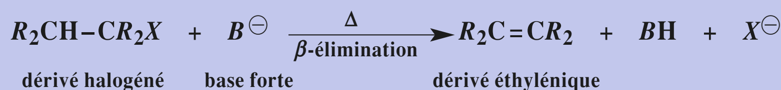
■ Plus généralement, **un dérivé halogéné** conduit dans les mêmes conditions **à un dérivé éthylénique**(*).

Exemple :

$$\text{chlorocyclohexane} \xrightarrow[55\ °C,\ -HCl]{Na^{\oplus},\ EtO^{\ominus},\ EtOH} \text{cyclohexène (100 \%)}$$

La réaction est appelée **élimination 1,2** ou **β-élimination** ; les atomes éliminés, X et H, sont portés par deux atomes de carbone voisins, notés α et β :

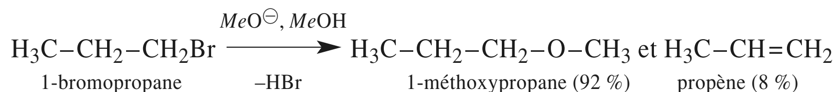




■ Les bases utilisées sont généralement l'hydroxyde de sodium ou de potassium dans l'éthanol comme solvant, ou un ion alcoolate RO^- (ion éthanolate $H_3C-CH_2-O^{\ominus}$, ion méthanolate $H_3CO^{\ominus}$, ion 2-méthylpropan-2-olate, noté $t\text{-}Bu$O$^{\ominus}$) dans l'alcool ROH correspondant comme solvant (respectivement l'éthanol H_3C-CH_2-OH, noté EtOH, le méthanol H_3COH, noté MeOH, le 2-méthylpropan-2-ol, noté $t\text{-}Bu$OH), ou dans le diméthylsulfoxyde $(CH_3)_2S=O$, noté DMSO.

■ La base est aussi un nucléophile, **la réaction d'élimination est souvent en concurrence avec une réaction de substitution,** les dérivés éthyléniques sont alors obtenus en même temps qu'un produit de substitution.

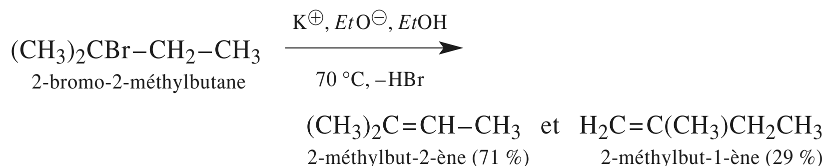
Exemple :



4.2 • Obtention d'isomères : régiosélectivité et stéréosélectivité

4.2.1. Régiosélectivité de l'élimination

Observation



Des deux alcènes qui peuvent être formés par déshydrobromation, l'alcène obtenu en plus grande proportion est l'alcène le plus substitué : trois groupes alkyle sur les deux atomes de la double liaison contre deux (*).

(*)
Br
$Et{-}\overline{O}|^{\ominus}$, $K^{\oplus}$, –HBr
EtOH , 70 °C
et
71 %
29 %

Règle expérimentale de Zaïtsev

L'observation faite sur l'exemple cité est générale et constitue la *règle de Zaïtsev*.

Par réaction d'élimination, un halogénoalcane conduit à un alcène. Un seul alcène peut être formé à partir d'un halogénure d'alkyle primaire.

Lors de la déshydrohalogénation d'halogénoalcanes secondaires ou tertiaires, l'alcène obtenu de façon majoritaire est le plus substitué ; il résulte donc de l'arrachement d'un atome d'hydrogène porté par l'atome de carbone en β le plus substitué.

L'alcène le plus substitué est le plus stable.

Pour s'entraîner : ex. 10 et 11

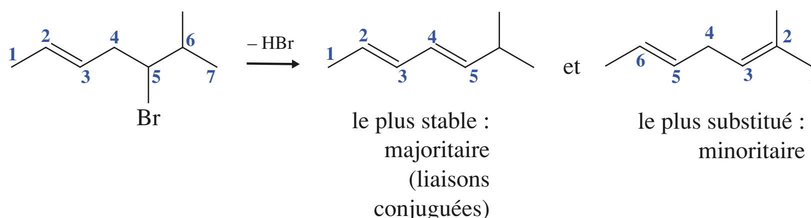
Règle de Zaïtsev généralisée

Plus généralement :

La déshydrohalogénation réalisée sur un dérivé halogéné (qui peut contenir dans sa structure d'autres groupes fonctionnels) conduit de façon majoritaire au dérivé éthylénique le plus stable.

Une stabilité particulière est constatée lorsque la structure peut présenter des **liaisons conjuguées**. Des liaisons conjuguées sont constituées par l'alternance de liaisons multiples (doubles, triples ou noyau benzénique) et de liaisons simples.

Exemple : Par déshydrobromation du 5-bromo-6-méthylhept-2-ène, le produit majoritaire est le 6-méthylhepta-2,4-diène, possédant deux liaisons doubles C=C conjuguées, et non le 2-méthylhepta-2,5-diène, pourtant plus substitué que le premier (*doc*. 23).

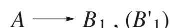


Doc. 23 Règle de Zaïtsev.

Pour s'entraîner : ex. 34

(*) • Une réaction est dite *régiosélective* si elle est caractérisée par une modification chimique préférentielle de l'un des sites réactifs potentiels de la molécule. La réaction est totalement (100 %) régiosélective si la discrimination est complète, ou partiellement (x %) régiosélective si le produit de la réaction sur un site donné prédomine par rapport aux produits de la réaction sur d'autres sites.

• Le schéma général d'une réaction $\mathcal{R}$ régiosélective est le suivant :



$$A \longrightarrow B_1 , (B'_1)$$

produits majoritaires ou exclusifs parmi plusieurs isomères de constitution

• Dans le cas de la réaction de déshydrohalogénation, le site réactif est l'atome d'hydrogène porté par un atome de carbone en β de l'atome d'halogène.

(**) Cette stéréosélectivité peut ne pas s'appliquer lorsque le mécanisme E2 ne permet l'obtention que de l'un des diastéréoisomères.

(***) En présence d'un grand excès de l'un des réactifs, par exemple, $B:^{\ominus}$, la vitesse s'écrit :

$$v = k . [RX] . [B:^{\ominus}]$$

$$v \approx k_{app} . [RX]$$

avec $k_{app} = k . [B:^{\ominus}]$

La réaction est alors d'ordre global 1 en raison de la dégénérescence par rapport à $B:^{\ominus}$.

■ **Régiosélectivité**

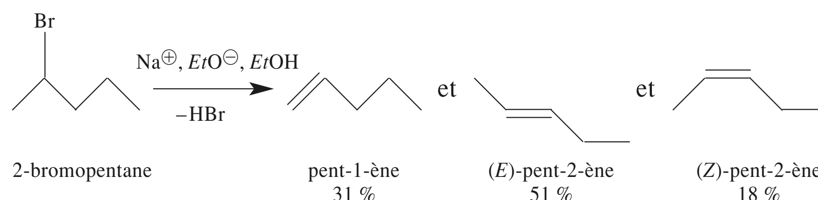
La réaction de déshydrohalogénation d'un dérivé halogéné est régiosélective(*), car l'un des isomères de constitution prédomine lorsque plusieurs peuvent se former. La régiosélectivité est partielle, car, en général, la prédominance de l'un des isomères de constitution n'est pas totale.

S'il existe des atomes d'hydrogène sur plusieurs atomes de carbone en β de l'atome d'halogène, ils ne sont pas tous éliminés avec la même probabilité.

Les différents dérivés éthyléniques qui peuvent se former sont isomères de constitution. La régiosélectivité se traduit par la formation préférentielle de l'un des isomères de constitution.

4.2.2. Stéréosélectivité de l'élimination

La déshydrobromation du 2-bromopentane fournit deux stéréoisomères Z et E du pent-2-ène. L'alcène E est obtenu en plus grande proportion que l'alcène Z ; conformément à la définition donnée au *paragraphe* 3.2.3, la réaction est **stéréosélective**(**). **L'alcène *E* est plus stable que l'alcène *Z*.** Le stéréoisomère majoritaire peut être prévu par la règle de Zaïtsev généralisée.

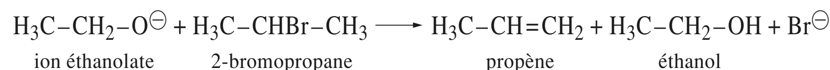


Comme pour les réactions de substitution, deux mécanismes limites sont envisagés pour les réactions d'élimination.

4.3 • Mécanisme d'élimination bimoléculaire E2

4.3.1. Données expérimentales

Certaines réactions d'élimination, comme :



$$H_3C{-}CH_2{-}O^{\ominus} + H_3C{-}CHBr{-}CH_3 \longrightarrow H_3C{-}CH{=}CH_2 + H_3C{-}CH_2{-}OH + Br^{\ominus}$$

ion éthanolate — 2-bromopropane — propène — éthanol

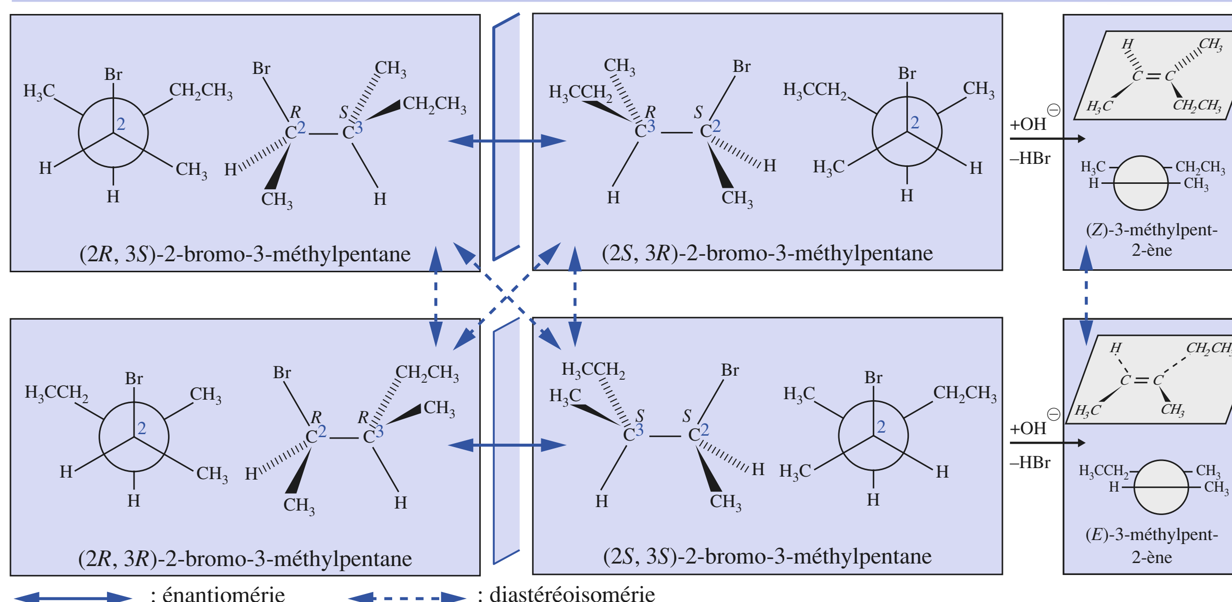
sont caractérisées par :

• **une cinétique d'ordre global 2**, d'ordres partiels 1 par rapport au dérivé halogéné RX et 1 par rapport à la base $B:^{\ominus}$(***) ; la vitesse v a pour expression :

$$v = k . [RX] . [B:^{\ominus}]$$

• **une stéréochimie *déterminée*** : dans les cas favorables, cette stéréochimie explique la formation de l'une des configurations de la double liaison éthylénique à l'exclusion de l'autre.

Soit, par exemple, la déshydrobromation du 2-bromo-3-méthylpentane conduisant au 3-méthylpent-2-ène. Le 2-bromo-3-méthylpentane existe sous quatre configurations stéréoisomères (*doc.* 24), formant deux couples d'énantiomères R^*R^* (soit RR et SS, *cf. chap.* 6, § 5.4.1.) et R^*S^* (soit RS et SR). Le 3-méthylpent-2-ène existe sous deux configurations diastéréoisomères, Z et E. Les composés du couple R^*R^* conduisent uniquement à l'alcène E, ceux du couple R^*S^* donnent uniquement l'alcène Z. La réaction est donc stéréospécifique, en général à 100 %.

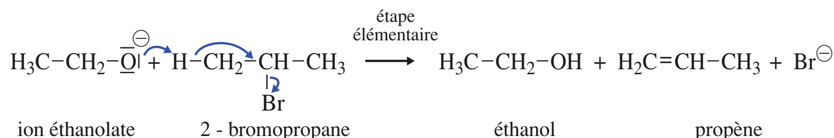


Doc. 24 Stéréoisomères du 2-bromo-3-méthylpentane initial et du 3-méthylpent-2-ène obtenu par élimination E2.

4.3.2. Description du mécanisme

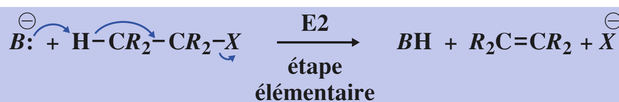
■ Étape

Un mécanisme en une seule étape bimoléculaire est proposé. Soit, sur l'exemple précédent :



Dans cette étape, l'arrachement du proton, la formation de la double liaison et le départ de l'atome d'halogène sous forme d'ion halogénure nucléofuge sont simultanés. Le mécanisme est qualifié de **concerté** ou **synchrone.**

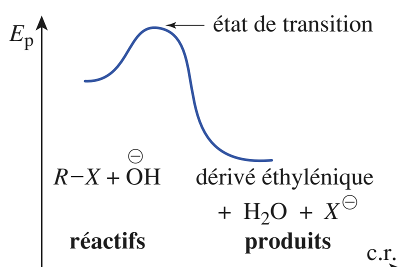
Cette réaction étant élémentaire, l'ordre correspond à la molécularité, la vitesse volumique est bien de la forme : $v = k\,.\,[RX]\,.\,[B\!:^{\ominus}]$. Le mécanisme est noté **E2**, **E** pour **élimination**, **2** pour **bimoléculaire**.



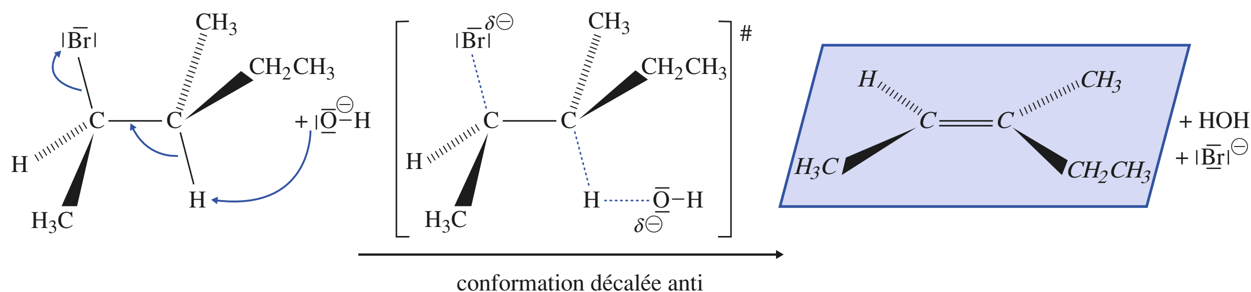
■ Profil énergétique et état de transition postulé

Le profil énergétique est celui d'une étape unique avec passage par un état de transition unique (*doc.* 25).

Pour interpréter la stéréochimie, dans l'état de transition, les atomes H et X sont en position décalée *anti*. Ceci correspond à la minimisation de la répulsion des charges – δe qui apparaissent sur l'atome d'halogène et sur l'atome d'oxygène de la base hydroxyde $OH^{\ominus}$. L'élimination E2 se fait avec une **stéréochimie** appelée ***anti*** (*doc.* 26 et 27, page suivante). Cette stéréochimie de l'état de transition peut mettre en défaut la régiosélectivité conformément à la règle de Zaïtsev, si l'atome d'hydrogène à éliminer selon cette règle ne peut se placer en position décalée *anti* par rapport à l'atome d'halogène (*cf. ex.* 35).

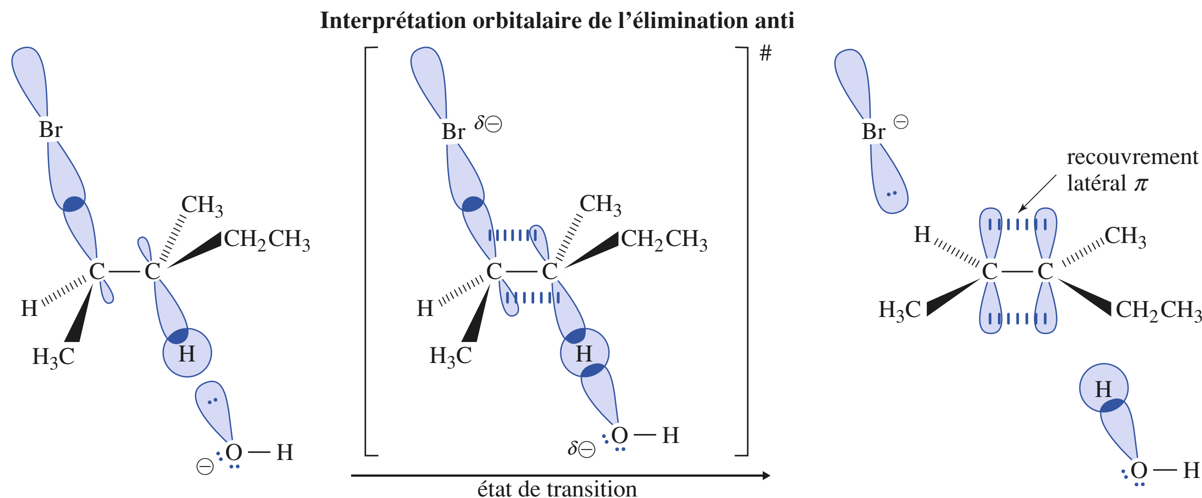


Doc. 25 Profil énergétique du mécanisme E2.



Doc. 26 Mécanisme E2 indiquant les mouvements de doublets.

Interprétation orbitalaire de l'élimination anti

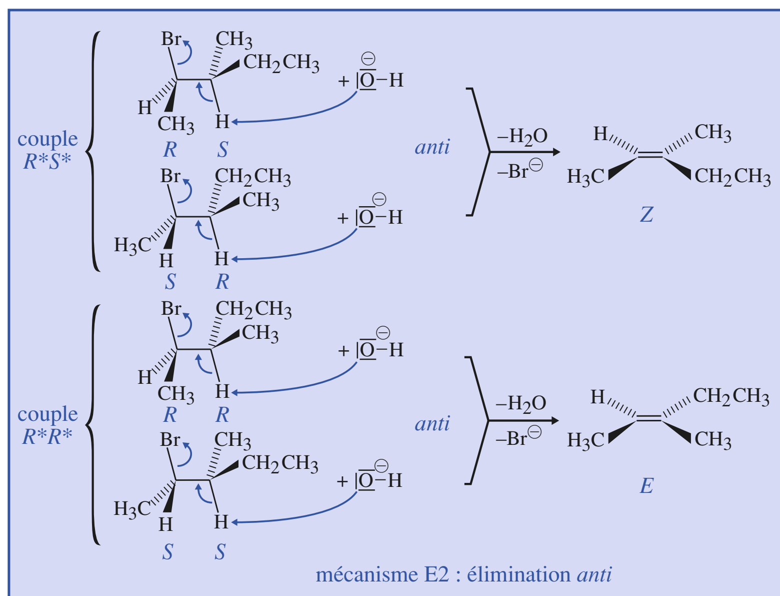


Doc. 27 Mécanisme E2 indiquant les recouvrements orbitalaires. L'élimination anti permet, tout au long de l'étape, les meilleurs recouvrements orbitalaires, en particulier dans l'état de transition.

■ **Stéréochimie**

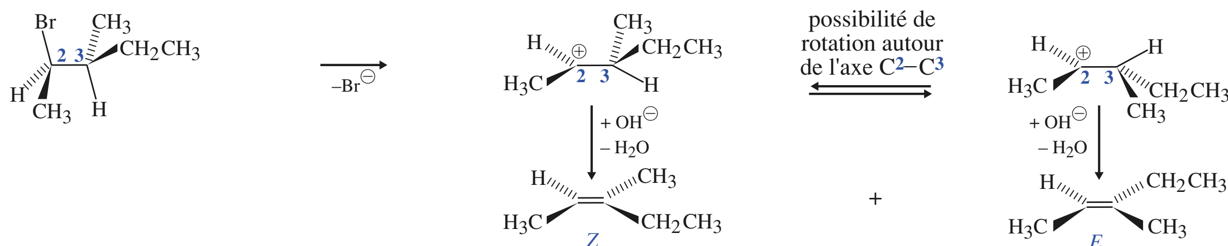
Comme le montre le *document* 28, l'**élimination *anti*** explique bien la formation de la configuration du dérivé éthylénique obtenu. Une élimination ***syn***(*) ne donnerait pas l'alcène obtenu expérimentalement.

Doc. 28 Alcènes obtenus par déshydrobromation des molécules de 2-bromo-3-méthylpentane. ▶



(*) Il y a élimination *syn* lorsque des atomes ou groupes éliminés sont dans une conformation où ils sont en position éclipsée (Θ = 0°).

Le passage par un carbocation donnerait les deux alcènes en quantités égales quelle que soit la configuration de l'halogénoalcane (*doc*. 29).



Doc. 29 Une élimination passant par un carbocation conduirait à la formation simultanée des deux configurations de l'alcène.

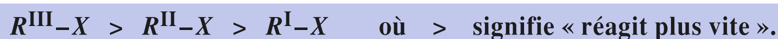
La réaction de déshydrohalogénation d'un dérivé halogéné en dérivé éthylénique est stéréospécifique par élimination *anti* lorsqu'elle se fait selon un mécanisme E2.

***Pour s'entraîner :* ex. 13 et 14**

4.3.3. Influence de quelques facteurs

■ Influence du groupe *R* de *RX*

La facilité de l'élimination, lors d'un mécanisme E2, diminue des halogénures tertiaires aux halogénures secondaires, puis primaires, mais la variation relative de vitesse est faible :



$R^{III}\text{–}X > R^{II}\text{–}X > R^{I}\text{–}X$ **où > signifie « réagit plus vite ».**

Interprétation : Puisque les groupes alkyles stabilisent une double liaison, ils stabilisent aussi l'état de transition dans lequel la double liaison est partiellement formée. Plus la classe du dérivé halogéné est élevée, plus l'état de transition sera relativement stabilisé, moins l'énergie d'activation sera élevée et plus la vitesse sera grande.

■ Influence de la base

Expérimentalement, la vitesse croît avec la force de la base. Par exemple, $NH_2^{\ominus} > EtO^{\ominus} > HO^{\ominus}$, où > signifie « réagit plus vite ».

■ Influence de la polarité du solvant

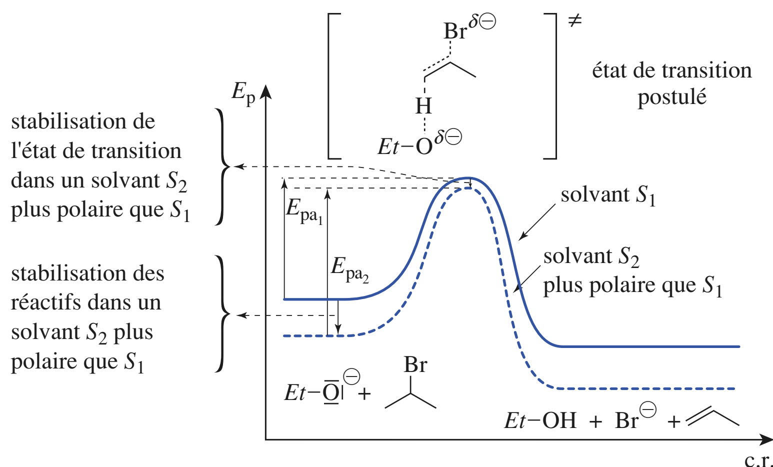
Les réactions interprétées par un mécanisme E2 sont influencées par la polarité du solvant de la même façon que les substitutions S_N2.
Soit la déshydrobromation du 2-bromopropane, en présence d'hydroxyde de sodium.
La charge est globalement la même dans l'état de transition que dans l'état initial, mais plus dispersée. Une augmentation de polarité du solvant accroît davantage la stabilisation de l'état initial que celle de l'état de transition, donc augmente un peu l'énergie d'activation et diminue un peu la vitesse de la réaction (*doc*. 30, page suivante).

■ Influence de l'halogène nucléofuge : *Voir le paragraphe* 2.1.2.

Doc. 30 Influence d'une augmentation de polarité du solvant sur une réaction de mécanisme E2 :

$$E_{pa_2} > E_{pa_1}$$

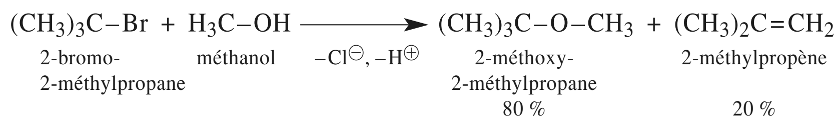
Cette influence est faible.



4.4 • Mécanisme d'élimination monomoléculaire E1

4.4.1. Données expérimentales

Lorsqu'un halogénure tertiaire est mis dans un solvant peu nucléophile et faiblement basique tel que l'eau ou un alcool, un alcène se forme à côté du produit de substitution(*).



(*) Il n'est pas observé de cas où il y aurait seulement une déshydrohalogénation selon un mécanisme E1. Elle intervient partiellement, en compétition avec une substitution selon un mécanisme S_N1.

En revanche, le mécanisme E1 est le mécanisme le plus fréquent de déshydratation des alcools (*cf. chap.* 14).

L'addition d'un peu d'hydroxyde de sodium augmente la proportion d'alcène, sans modifier la vitesse.

La réaction de formation de l'alcène est caractérisée par :

• **une cinétique d'ordre global 1**, d'ordres partiels 1 par rapport au dérivé halogéné RX et 0 par rapport à la base $B:^{\ominus}$; la vitesse volumique v a pour expression : $v = k \,.\, [RX]$

• **une absence de stéréosélectivité**.

4.4.2. Description du mécanisme

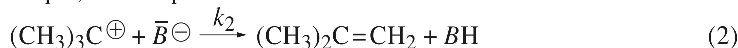
■ **Étapes**

Un mécanisme en deux étapes est proposé. La première étape de rupture ionique du dérivé halogéné en carbocation $R^{\oplus}$ et ion $Br^{\ominus}$, cinétiquement déterminante, est commune au mécanisme S_N1. Soit, pour le 2-bromo-2-méthylpropane :



$$(CH_3)_3C-Br \underset{}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} (CH_3)_3C^{\oplus} + Br^{\ominus} \quad (1)$$

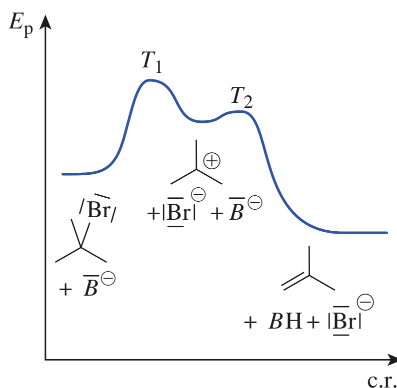
Dans la deuxième étape, la base $\overline{B}^{\ominus}$ (l'ion ${}^{\ominus}OH$ par exemple), ou le solvant s'il est basique, fixe un proton :



$$(CH_3)_3C^{\oplus} + \overline{B}^{\ominus} \xrightarrow{k_2} (CH_3)_2C=CH_2 + BH \quad (2)$$

■ **Profil énergétique**

Il est semblable à celui du mécanisme S_N1 (*doc.* 31).



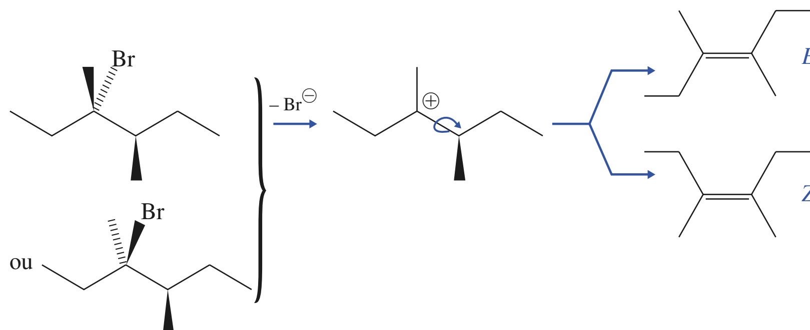
Doc. 31 Profil énergétique d'une réaction E1.

■ **Régiochimie et stéréochimie**

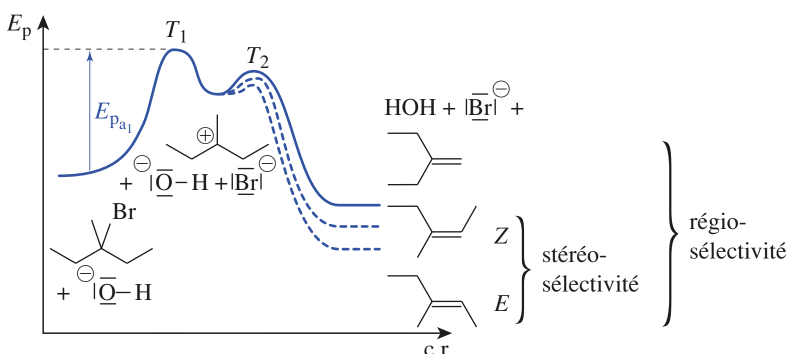
Avec un mécanisme E1, le passage par un carbocation, de structure plane (*cf.* § 3.3.2.), explique (*doc.* 32) l'absence de stéréosélectivité, contrairement au cas du mécanisme E2. Mais, à partir du carbocation, plusieurs alcènes isomères de constitution ou stéréoisomères peuvent éventuellement se former, à la même vitesse (celle d'obtention du carbocation).

Si le profil de la deuxième étape est celui du *document* 33, **les alcènes formés en plus grande proportion sont les plus stables** et ceux ayant les énergies d'activation les plus faibles ; **ce sont les alcènes les plus substitués** (régiosélectivité partielle Zaïtsev) **ou** / **et de configuration** ***E*** (stéréosélectivité partielle).

Doc. 32 Une réaction se produisant selon le mécanisme E1 est partiellement stéréosélective : à partir d'une configuration donnée, les deux alcènes possibles sont obtenus dans des proportions qui ne dépendent pas de la configuration du dérivé halogéné.



Doc. 33 Obtention majoritaire des alcènes les plus stables dans une réaction se produisant selon le mécanisme E1.



4.4.3. Influence de quelques facteurs

■ Influence du groupe *R* de *RX*

La vitesse, lors d'un mécanisme E1, croît des halogénures primaires aux halogénures secondaires, puis tertiaires. En pratique, seuls les halogénures tertiaires et quelques halogénures secondaires réagissent selon un mécanisme E1, et seulement en présence de base faible ou de base pas très forte en faible concentration.

■ Autres influences

Les influences :
– du solvant,
– de la nature de l'halogène nucléofuge (*cf.* § 2.1.2.),
sont les mêmes que pour une réaction ayant lieu selon le mécanisme S_N1, puisque l'étape cinétiquement déterminante est la même.

4.5 • Caractères comparés des réactions E1 et E2 ; compétition E1 / E2 ; facteurs de choix

Le *document* 34, page suivante, résume les caractéristiques des réactions se déroulant suivant les mécanismes E1 et E2, et l'influence des facteurs agissant sur ces réactions.

mécanisme	E2	E1
étapes	1 étape synchrone bimoléculaire : $B{:} + H{-}CR_2{-}CR_2{-}X \longrightarrow R_2C = CR_2 + BH + X^{\ominus}$; état de transition conformation *anti* (#)	2 étapes : $H{-}CR_2{-}CR_2{-}X \xrightarrow[-X^{\ominus}]{k_1} H{-}CR_2{-}\overset{\oplus}{C}R_2 \xrightarrow[-H^{\oplus}]{k_2} R_2C{=}CR_2$; première étape cinétiquement limitante, monomoléculaire
vitesse	$v = k\,[RX]\,[B{:}^{\ominus}]$ ordre 2	$v = k_1\,[RX]$ ordre 1
stéréochimie	élimination *anti* stéréospécifique à 100 %	obtention préférentielle du dérivé éthylénique de configuration la plus stable ; stéréosélectivité partielle
régiochimie	obtention majoritaire (parmi plusieurs isomères de constitution) : • de l'alcène le plus substitué (le plus stable) • du dérivé éthylénique le plus stable } régiosélectivité partielle, règle de Zaïtsev	
profil d'énergie potentielle	E_p ; E_{p_a} ; $B{:}^{\ominus} + RX$; $BH + X^{\ominus}$ + dérivé éthylénique ; c.r.	E_p ; T_1 ; T_2 ; $B{:}^{\ominus} + RX$; $R^{\oplus} + B{:}^{\ominus}$ $X^{\ominus}$; $BH + X^{\ominus}$ + dérivés éthyléniques ; c.r.
influence de *X* nucléofuge	vitesse $R{-}I > R{-}Br > R{-}Cl >> R{-}F$ → polarisabilité décroissante de la liaison $C{-}X$	
influence du groupe *R*	$R^{III}{-}X > R^{II}{-}X > R^{I}{-}X$ → stabilité décroissante des alcènes	stabilité décroissante de $R^{\oplus}$
influence de la polarité du solvant	la vitesse diminue un peu si la polarité du solvant augmente	la vitesse augmente quand la polarité du solvant augmente (comme pour S_N1)

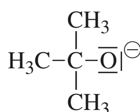
Doc. 34 Caractères comparés des mécanismes E2 et E1 et influence des facteurs agissant sur ces réactions.

5 Compétition E / S_N

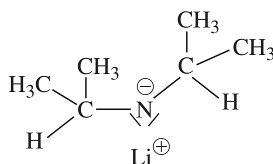
Sous l'action des mêmes réactifs basiques et nucléophiles, les deux évolutions par substitution et par élimination sont possibles, en général en concurrence. Trois facteurs principaux influent sur cette chimiosélectivité : la température, la structure et la taille du dérivé halogéné ainsi que la basicité du réactif.

Dans tous les cas, une élévation de la température favorise la réaction d'élimination.

La discussion est facilitée en considérant successivement chaque classe d'halogénure d'alkyle. Revoir, dans les *documents* 22 *et* 34, l'influence de la structure sur les divers mécanismes.



t–*Bu*–O⊖



LDA

Doc. 35 Exemples de bases fortes encombrées : l'ion 2-méthylpropan-2-olate (ou tertiobutylate, noté t-Bu–O⊖) et le diisopropylamidure de lithium, noté LDA.

(*) L'ion potassium $K^{\oplus}$, plus gros que l'ion sodium $Na^{\oplus}$, est moins « attaché » à l'ion hydroxyde qui est donc plus agressif et plus basique. L'éthanol est un solvant moins polaire que l'eau, il stabilise moins l'ion hydroxyde $HO^{\ominus}$ que l'eau et renforce donc son agressivité et sa basicité. L'exemple donné avec un halogénure **secondaire** permet d'orienter plutôt vers la substitution ou plutôt vers l'élimination.

5.1 • Halogénométhanes

Il ne peut y avoir de réaction de β-élimination, mais **seulement une substitution nucléophile**. L'encombrement très faible et la très faible stabilité du carbocation primaire éventuel expliquent que la substitution est **exclusivement bimoléculaire**, soit S_N2.

5.2 • Halogénoalcanes primaires R^I–X

• L'encombrement très faible et la très faible stabilité du carbocation primaire éventuel expliquent que les réactions sont essentiellement **bimoléculaires**.

• La substitution (S_N2) est très favorisée, même avec des bases aussi fortes que les ions hydroxyde HO^- ou alcanolate RO^- (*doc*. 36 a, page suivante).

• La proportion du produit d'élimination (E2) augmente :
– si l'halogénoalcane est encombré, en présence de base forte (*doc*. 36 b) ;
– si la base est encombrée (*doc*. 35 *et* 36 c) ;
– si la force de la base augmente (cas des ions amidure $H_2N^{\ominus}$, base plus forte que $HO^{\ominus}$ et R–$O^{\ominus}$).

• Les réactions sont très lentes avec des nucléophiles faibles (réactions de solvolyse).

5.3 • Halogénoalcanes secondaires R^{II}–X

Ils peuvent se prêter aux deux types de mécanismes, souvent en parallèle.

• Les réactions sont bimoléculaires :
– avec une base forte, l'élimination (E2) prédomine (*doc*. 36 d) ;
– avec un bon nucléophile, la substitution prédomine (*doc*. 36 e).

• Les réactions sont monomoléculaires dans un milieu polaire et très peu nucléophile (solvolyses) : la substitution (S_N1) prédomine en concurrence avec l'élimination (E1) (*doc*. 36 f).

5.4 • Halogénoalcanes tertiaires R^{III}–X

• En présence de base, l'élimination prédomine :
– E2 avec une base forte (*doc*. 36 g) ;
– E1 avec une base faible ou une base forte diluée (*doc*. 36 h).

• En l'absence de base ajoutée au solvant, S_N1 (prédominante) et E1 sont en concurrence (*doc*. 36 i). L'ajout d'un peu de base favorise E1.

Deux cas pratiques opposés peuvent être soulignés (*doc*. 37) :

halogénoalcane	conditions	réaction prédominante	produit prédominant
H_3C–CHX–CH_3 →	• solution NaOH • dans l'eau • diluée • à froid (θ ambiante)	S_N substitution	H_3C–$CHOH$–CH_3
→	• solution KOH(*) • dans l'éthanol(*) • concentrée • à chaud	E élimination	H_3C–CH=CH_2

Doc. 37 Cas pratiques favorisant la substitution ou l'élimination.

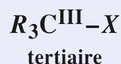
	halogénoalcane	conditions : réactif, solvant, température	composé formé par substitution nucléophile	alcène formé par élimination	observation générale illustrée par l'exemple
a	$H_3C-CH_2-CH_2-Br$ 1-bromopropane	$Et-\overline{O}|^{\ominus}$, $Na^{\oplus}$ $Et-OH$ 55 °C	$H_3C-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3$ 1-éthoxypropane 91 %	$H_3C-CH=CH_2$ propène 9 %	S_N2 prédomine avec un halogénoalcane primaire
b	$H_3C-CH(CH_3)-CH_2-Br$ 1-bromo-2-méthylpropane	$Et-\overline{O}|^{\ominus}$, $Na^{\oplus}$ EtOH 55 °C	$H_3C-CH(CH_3)-CH_2-O-CH_2-CH_3$ 1-éthoxy-2-méthylpropane 40 %	$H_3C-C(CH_3)=CH_2$ 2-méthylpropène 60 %	avec un halogénoalcane primaire plus encombré, la proportion de E2 augmente par rapport à S_N2
c	$H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-Br$ 1-bromobutane	$t-Bu-\overline{O}|^{\ominus}$, $K^{\oplus}$ $t-Bu-OH$ 55 °C	15 %	but–1–ène 85 %	avec un halogénoalcane primaire, l'élimination E2 prédomine si la base forte est encombrée
d	$H_3C-CH(CH_3)-Br$ 2-bromopropane	$Et-\overline{O}|^{\ominus}$, $Na^{\oplus}$ EtOH 55 °C	$H_3C-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_3$ 2-éthoxypropane 13 %	$H_3C-CH=CH_2$ propène 87 %	l'élimination E2 prédomine par action d'une base forte sur un halogénoalcane secondaire
e	$H_3C-CH(CH_3)-Br$ 2-bromopropane	$H_3C-\overline{S}|^{\ominus}$ EtOH	$H_3C-CH(CH_3)-S-CH_3$ 2-méthylsulfanylpropane prédominant	$H_3C-CH=CH_2$ propène minoritaire	la substitution S_N2 prédomine par action d'un bon nucléophile (base faible) sur un halogénoalcane secondaire
f	$H_3C-CH(CH_3)-Br$ 2-bromopropane	EtOH	2-éthoxypropane majoritaire	$H_3C-CH=CH_2$ propène minoritaire	en solvant peu nucléophile mais très polaire, S_N1 prédomine en concurrence avec E1 pour un halogénoalcane secondaire
g	$H_3C-C(CH_3)_2-Br$ 2-bromo-2-méthylpropane	$Et\ \overline{O}|^{\ominus}$	2-éthoxy-2-méthylpropane 7 %	2-méthylpropène 93 %	l'élimination E2 prédomine par action d'une base forte sur un halogénoalcane tertiaire
h	3-chloro-3-éthylpentane	$H-\overline{O}|^{\ominus}$ diluée CH_3OH	3-méthoxy-3-méthylpentane très minoritaire	3-éthylpent-2-ène très majoritaire	E1 avec une base forte diluée
i	2-bromo-2-méthylbutane	HOH propanone	2-méthylbutan-2-ol	2-méthylbut-2-ène majoritaire	S_N1 + E1 avec bon groupe partant en solvant polaire en l'absence de base

Doc. 36 Exemples illustrant la compétition entre réactions de substitution et d'élimination.

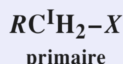
CQFR

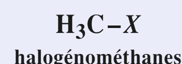
Les dérivés halogénés

- Les dérivés halogénés $R{-}X$, dans lesquels R est un groupe alkyle sont des halogénoalcanes.
- La classe d'un atome de carbone tétragonal dépend du nombre de ses substituants :



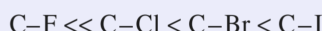






tertiaire **secondaire** **primaire** **halogénométhanes**

- Polarité de la liaison C–X : l'halogène X étant plus électronégatif que le carbone, la liaison C–X est polarisée $C^{\delta\oplus}{-}X^{\delta\ominus}$.
- La polarisabilité d'une liaison représente la déformation du nuage électronique relatif au doublet de liaison sous l'action d'un champ électrique. Pour la liaison C–X, la polarisabilité croît de C–F à C–I :



- ***Acide de Lewis, base de Lewis, électrophile, nucléophile***

critère pris en compte pour caractériser le don ou l'acceptation du doublet	**donneur de doublet**	**accepteur de doublet**
caractère plus ou moins total de la réaction mesuré par une constante d'équilibre	**base de Lewis**	**acide de Lewis**
réactivité mesurée par une vitesse de réaction	**nucléophile**	**électrophile**

Suivant les conditions expérimentales, les dérivés halogénés peuvent participer à des réactions de substitutions nucléophiles ou à des réactions d'éliminations.

Réactions de substitutions nucléophiles

• Avec un réactif bon nucléophile mais base faible, la substitution nucléophile est favorisée :



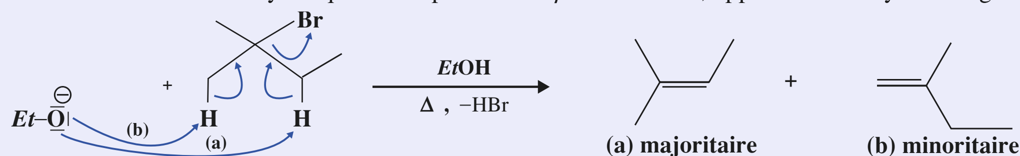
Réactions variées : $HO^{\ominus}$, HOH ⟶ alcools
$RO^{\ominus}$, ROH ⟶ éthers-oxydes
$H_2N^{\ominus}$, H_3N, RNH_2 , ... ⟶ ions alkylammonium, puis amines

mécanisme limite	S_N2 bimoléculaire une étape $Nu^{\ominus} + R{-}X \longrightarrow Nu{-}R + X^{\ominus}$	S_N1 monomoléculaire 2 étapes $R{-}X \xrightarrow[\text{(E.C.D.)}]{k_1} R^{\oplus} + X^{\ominus}$ $R^{\oplus} + Nu^{\ominus} \longrightarrow R{-}Nu$
profil énergétique	E_p ; T ; $R{-}X + Nu^{\ominus}$; $R{-}Nu + X^{\ominus}$; c.r.	E_p ; T_1 ; T_2 ; $R{-}X + Nu^{\ominus}$; $R^{\oplus} + X^{\ominus} + Nu^{\ominus}$; $R{-}Nu + X^{\ominus}$; c.r.
classe de *RX* favorable	*RX* primaire, secondaire	*RX* tertiaire
stéréochimie	inversion de configuration relative (inversion de Walden) réaction énantiospécifique à 100 %	racémisation réaction non stéréosélective

Réactions d'éliminations

Avec un réactif base forte mais moins bon nucléophile, l'élimination est favorisée.

- Cette réaction est favorisée par une température élevée.
- La formation du dérivé éthylénique correspond à une β-élimination, appelée ici déshydrohalogénation.



- Régiosélectivité, règle de Zaïtsev : il se forme majoritairement le dérivé éthylénique le plus stable. L'alcène le plus stable est le plus substitué parmi ceux qui peuvent se former.

mécanisme limite	E2 bimoléculaire une étape $Et{-}\bar{O}|^{\ominus}$ + (Br, H) ⟶ $Br^{\ominus}$ + (alcène) + $Et{-}OH$	E1 monomoléculaire 2 étapes $(CH_3)_3C{-}Br \xrightarrow[\text{(E.C.D.)}]{k_1} (CH_3)_3C^{\oplus} + Br^{\ominus}$ $(CH_3)_3C^{\oplus} + \bar{B}^{\ominus} \longrightarrow (CH_3)_2C{=}CH_2 + BH$
profil énergétique	E_p ; T ; c.r.	E_p ; T_1 ; T_2 ; c.r.
classe de *RX* favorable	$R^{III}{-}X > R^{II}{-}X > R^{I}{-}X$	
stéréochimie	élimination *anti* réaction stéréospécifique à 100 %	obtention préférentielle de la configuration la plus stable ; réaction partiellement stéréosélective

Influence d'un solvant

- Un solvant est polaire si sa molécule possède un moment dipolaire. La polarité du solvant est caractérisée :

– à l'échelle microscopique par son moment dipolaire et sa polarisabilité ;

– à l'échelle macroscopique par sa constante diélectrique ; celle-ci est une fonction croissante du moment dipolaire et de la polarisabilité de la molécule de solvant.

- Un solvant polaire solvate et stabilise d'autant mieux :

– un ion qu'il est plus petit et que sa charge est plus forte et plus localisée ;
– une molécule polaire que ses charges partielles sont plus fortes, plus localisées et plus éloignées.

- L'influence d'un solvant sur la vitesse d'une réaction est expliquée par son influence sur l'énergie d'activation, en considérant la stabilisation de l'état de transition de l'étape cinétiquement limitante par rapport à celle des réactifs qui y conduisent.
- Pour les réactions S_N1 et E1 la vitesse augmente lorsque la polarité du solvant augmente. L'influence du solvant sur les réactions S_N2 et E2 est faible.

Applications directes du cours

1 Vocabulaire

Rappeler, en proposant un exemple concret, la définition :

a. d'une liaison polarisée ;

b. d'une réaction de substitution ;

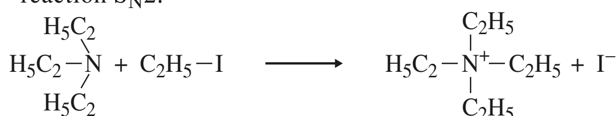
c. d'un réactif nucléophile ;

d. de l'inversion de configuration relative (inversion de Walden) ;

e. d'une réaction stéréospécifique.

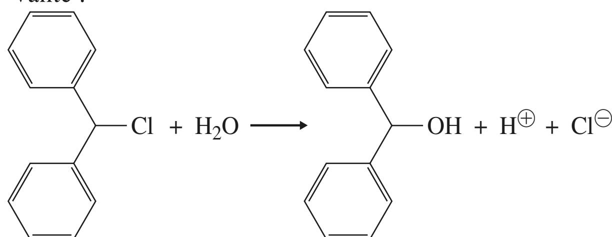
2 Cours S_N2 et S_N1

1 • Rappeler, sur l'exemple suivant, le mécanisme de la réaction S_N2.



2 • Tracer un graphe décrivant le profil énergétique pour cette réaction S_N2 à l'échelle microscopique : énergie potentielle = *f*(coordonnée réactionnelle).

3 • Mêmes questions (**1** et **2**) pour la réaction S_N1 suivante :



4 • Quelle est, dans chaque cas, l'étape cinétique déterminante ?

5 • Préciser sur ces graphes les notions d'intermédiaire réactionnel et d'état de transition. Quelle différence existe-t-il entre ces deux notions ?

6 • Proposer une méthode expérimentale permettant de suivre la deuxième réaction.

(D'après Concours E.N.S.)

Réactions à compléter (ex. 3 et 4)

3

Pour les réactions suivantes, préciser les charges formelles, les charges partielles, le schéma réactionnel en précisant le nucléophile et le mouvement de doublet électronique, le produit et son nom.

1 • *Ph*–CHCl–CH_3 + éthanoate de potassium, dans l'acide éthanoïque → ...

2 • 2-bromooctane + hydroxyde de sodium (solvant : eau) → ...

3 • 2-bromobutane + hydrogénosulfure de sodium → ...

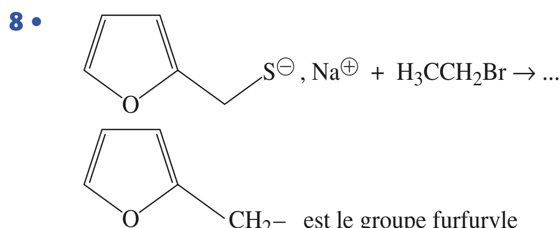
4 • propan-2-olate de sodium + iodure de méthyle → ...

5 • 3-chloroprop-1-ène + NH_3 → ...

6 • 2-bromopentane + *Et*OH → ...

7 • *Ph*–CH_2–Cl + *Ph*–$S^{\ominus}$, $Na^{\oplus}$ → ...

8 •



4

Un composé de formule brute $C_5H_{11}Cl$ donne très rapidement un précipité lorsqu'il est mis en présence d'une solution de nitrate d'argent dans l'éthanol.
Interpréter cette observation et déterminer la structure du composé.

5 Vitesse de réaction S_N2 en fonction du substrat halogéné

Parmi les paires de réactifs suivants, indiquer celui qui devrait réagir le plus rapidement avec une solution d'iodure de sodium en solution dans de la propanone.
Proposer une explication.

a. 2-bromobutane et 2-chlorobutane ;

b. 1-chlorohexane et chlorocyclohexane ;

c. 1-bromopentane et 3-bromopentane.

6 Stéréochimie

Quel est le produit obtenu par action d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium sur le (*S*)-2-bromooctane, sachant que la réaction est d'ordre 2 ?

7 *Vitesse de réaction S_N1 en fonction du substrat halogéné

Classer par ordre de réactivité décroissante les composés suivants lorsqu'ils réagissent avec l'éthanol en accord avec un mécanisme S_N1.

Préciser les produits obtenus en justifiant soigneusement les réponses.

a. 2-bromo-2-méthylpropane ;

b. 2-bromopropane ;

c. 2-chloro-2-méthylpropane ;

d. 1-bromo-2,2-diméthylpropane ;

e. $Ph-CH_2-Br$;

f.



8 Influence de la polarité du solvant

1 • Quel(s) produit(s) est(sont) obtenu(s) par réaction entre l'ammoniac et le bromométhane dans un solvant polaire ?

2 • Donner l'allure du profil énergétique de la réaction précédente.

Proposer une structure de l'état de transition.

3 • a) Quelles caractéristiques physiques contribuent à la polarité d'un solvant ?

b) Discuter l'influence d'une augmentation de la polarité du solvant sur la vitesse de cette réaction (**1**).

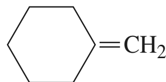
Éliminations (ex. 9 à 12)

9 Déterminer la structure de tous les alcènes qui peuvent être obtenus dans les conditions d'une élimination E2 à partir des dérivés halogénés suivants :

a. 1-bromopentane ; **b.** 2-bromopentane ;
c. 3-bromohexane ; **d.** 3-bromo-2-méthylpentane.

10 Déterminer la structure des dérivés bromés qui donnent le dérivé éthylénique suivant comme produit unique d'une réaction E2.

a. 2-méthylpropène ; **b.** propène ;
c. 4-méthylcyclohexène ; **d.** 3,3-diméthylcyclopentène ;
e. méthylidènecyclohexane :



11 *Les produits suivants sont chauffés en présence d'hydroxyde de potassium en solution dans l'éthanol. Quels sont les produits attendus ? Préciser leur importance relative.

a. 2-iodobutane ;

b. 2-bromo-2-méthylbutane ;

c. 2,5-diméthyl-3-bromohexane.

12 De l'hydroxyde de sodium est ajouté à une solution de 3-bromo-3-méthylhexane dans l'éthanol.

1 • Comment évolue le mélange ?

2 • Quelle est l'influence de la température ?

3 • La réaction vous semble-t-elle stéréospécifique ?

4 • Par quelle(s) méthode(s) expérimentale(s) l'évolution du mélange réactionnel peut-elle être suivie ?

Stéréochimie de l'élimination E2 (ex. 13 et 14)

13 Du (2*R**, 3*S**)-2-bromo-3-méthylpentane est chauffé en présence d'hydroxyde de potassium en solution dans l'éthanol. Quel(s) produit(s) est (sont) obtenu(s) ? Discuter et expliquer.

14 Le 2-bromo-2,3-diphénylbutane, soumis à l'action d'une base forte, perd une molécule de bromure d'hydrogène par une réaction d'ordre global 2 ; l'ordre est 1 par rapport au 2-bromo-2,3-diphénylbutane, 1 par rapport à la base.

1 • En utilisant la représentation de Cram ou celle de Newman, représenter les différents stéréoisomères possibles pour le 2-bromo-2,3-diphénylbutane ; préciser les relations de stéréoisomérie.

2 • Déduire, pour chacun des stéréoisomères, le dérivé éthylénique obtenu et sa configuration. Justifier brièvement votre réponse. Proposer trois bases utilisables pour cette réaction.

Exposé-synthèse du cours (ex. 15 à 17)

15 Donner cinq exemples de fonctions chimiques qui peuvent être obtenues par des réactions de substitution nucléophile à partir d'un halogénoalcane.

16 Obtention d'un alcène : préciser les conditions, les caractéristiques, les mécanismes et les applications.

17 À l'aide d'exemples concrets précis, présenter les différents aspects possibles de la sélectivité lors de la réaction des ions hydroxyde sur un dérivé halogéné $R-X$.

Utilisation des acquis

Réactions à compléter (ex. 18 à 28)

18 *Compléter les schémas réactionnels suivants :

a. Bromométhane + acétylure de sodium $HC{\equiv}C^{\ominus}Na^{\oplus} \rightarrow ...$

b. Acide chloroéthanoïque + ammoniac → ...

c. (structure : C_6H_5–CH_2–CH_2–$N(CH_3)_2$) + $H_3C{-}I \longrightarrow$

d. $Ph{-}CH_2{-}Br + PPh_3 \rightarrow ...$

(Ph représente le groupe phényle.)

e. $CH_3{-}C_6H_4{-}SO_2{-}O{-}Et + CN^{\ominus} \longrightarrow H_3CCH_2CN + CH_3{-}C_6H_4{-}SO_3^{\ominus}$

Proposer une interprétation pour cette réaction et une explication de sa facilité.

19 *La réaction de remplacement de l'atome d'halogène d'un dérivé halogéné par un autre halogène est en général un équilibre.

Justifier qu'il est possible de réaliser les réactions suivantes avec un bon rendement.

a. 2-bromopropane + iodure de sodium (solvant : propanone) → ...

b. 1-bromopentane + fluorure de potassium (solvant éthylèneglycol) → ...

Données :

• Températures normales d'ébullition : 129 °C pour le 1-bromopentane, 65 °C pour le 1-fluoropentane, 120 °C pour l'éthylèneglycol (ou éthane-1,2-diol).

• Dans la propanone, l'iodure de sodium est soluble, mais le bromure et le chlorure ne le sont pas.

20 *L'acide phényléthanoïque permet de préparer plusieurs molécules actives sur le plan thérapeutique. Sa synthèse peut se faire par action du cyanure de sodium sur le chlorophénylméthane $Ph{-}CH_2{-}Cl$ (produit monochloré résultant de la chloration photochimique du toluène). Quel est le produit A formé ? Donner le mécanisme de cette réaction.

L'hydrolyse de A en milieu acide donne ensuite l'acide phényléthanoïque.

21 Quel est le produit obtenu très majoritairement lors de la réaction du 1-bromo-3-chloropropane avec un équivalent de cyanure de sodium dans un mélange eau-éthanol ? **SOS**

SOS : *Dire que le substrat réagit avec un équivalent de réactif équivaut à dire qu'ils sont en proportions équimolaires.*

22 Proposer des réactifs (dérivé halogéné et nucléophile appropriés) permettant la synthèse des produits suivants :

a. 1-méthoxypropane ;

b. (ester : $(CH_3)_2CH{-}CH_2{-}C(=O){-}O{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH(CH_3)_2$)

c. propanedioate de diisopropyle ; **SOS**

d. propanenitrile, $H_3C{-}CH_2{-}C{\equiv}N$;

e. sulfure de dibutyle, $(CH_3CH_2CH_2CH_2)_2S$.

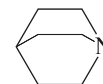
SOS : *Retrouver la formule en sachant qu'il s'agit du diester de l'acide propanadioïque avec le propan-2-ol.*

23 Déterminer le produit de la réaction du cyanure de sodium sur le bromocyclopentane, dans un mélange eau-éthanol comme solvant. Cette réaction est plus rapide si une petite quantité d'iodure de sodium est ajoutée au mélange réactionnel.

Quel est le rôle de l'iodure de sodium ? Proposer une explication.

24 *Indiquer les produits de réaction sur le 2-iodopropane :

a. de la triéthylamine NEt_3 ;

b. de la quinuclidine 

La réaction est plus rapide avec la quinuclidine qu'avec la triéthylamine. Proposer une explication.

25 *L'hydrolyse du (1R, 3R)-1-bromo-1,3-diméthylcyclopentane donne deux alcools. Déterminer la structure de ces alcools ; sont-ils optiquement actifs séparément ? Leur mélange est-il optiquement actif ?

26 *Interpréter les observations suivantes.

a. Le (R)-3-bromo-3-méthylhexane, dissous dans de la propanone, perd son activité optique.

b. L'hydrolyse du 1-chloro-1-phényléthane donne un produit racémique.

27 *Expliquer les résultats suivants.

a. Le (*R*)-2-chlorobutane traité par du cyanure de sodium dans la propanone donne un produit *A* chiral.
Déterminer *A* et sa configuration *R* ou *S*.

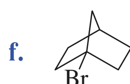
b. Le (*R*)-2-iodobutane en solution dans le méthanol donne un mélange racémique de *B* et *B′*.
Déterminer *B* et *B′*.

28 Un halogénure benzylique (le groupe benzyle est le groupe $Ph-CH_2-$), tel que le bromure de benzyle, réagit à peu près aussi vite qu'un halogénure tertiaire lors d'une réaction de substitution nucléophile. La réaction est d'ordre 1 par rapport à l'halogénure.
Proposer une explication.

29 *Influence de la structure sur une réaction S_N1

Les composés suivants réagissent avec l'éthanol suivant un mécanisme S_N1.
Proposer, avec justification, un classement de ces composés par ordre de réactivité décroissante.

a. 2-bromopropane ;
b. 2-bromo-2-méthylpropane ;
c. 2-iodo-2-méthylpropane ;
d. bromodiphénylméthane Ph_2CHBr ;
e. 1-bromo-2,2-diméthylpropane ;
f.



Réarrangements (ex. 30 et 31)

30 **Quel est le produit normalement attendu lors de l'action d'une solution aqueuse de nitrate d'argent sur le 2,2-diméthyl-1-iodopropane ?
Le produit principal formé est le 2-méthylbutan-2-ol. Il se forme également du nitrate de 1,1-diméthylpropyle et du 2-méthylbut-2-ène. Proposer une interprétation.

31 **L'hydrolyse du 1-chloro-3-méthylbut-2-ène donne deux produits *A* et *A'*. *A'* est le 2-méthylbut-3-én-2-ol.
Déterminer le produit *A* et interpréter la formation de *A'*.

Interprétation d'une réaction. Influence de la nature du solvant (ex. 32 à 33)

32 *Le 2-bromo-2-méthylpropane, en solution dans l'acide éthanoïque, subit la réaction d'équation globale :

$$(CH_3)_3CBr + H_3C-COOH \longrightarrow (CH_3)_3C-O-CO-CH_3 + HBr$$

La réaction est lente. Si des ions éthanoate sont ajoutés au milieu réactionnel, la vitesse de réaction n'est pratiquement pas modifiée : $v = k\,[(CH_3)_3CBr]$. Si de l'eau est ajoutée au milieu réactionnel, la vitesse de formation de l'ester est sensiblement augmentée, mais elle reste du premier ordre par rapport au 2-méthyl-2-bromopropane.

1 • Définir le type de réaction réalisée.

2 • Proposer un mécanisme réactionnel en accord avec ces faits expérimentaux.

3 • Justifier l'influence de l'addition d'eau au milieu réactionnel.

Données à 25 °C :
Permittivité relative ε_r : 78,5 pour l'eau, 6,2 pour l'acide éthanoïque.
Constante d'autoprotolyse K_e : $pK_e\,(H_2O) = 14,0$; $pK_e\,(CH_3COOH) = 14,45$.

33 **Pour les quatre réactions suivantes, deux réactions de type S_N1 et deux de type S_N2 , les résultats des mesures de constantes de vitesse relatives k_{rel} (mesures rapportées à la valeur la plus faible de la série) sont portés dans les tableaux correspondants.

■ **Réactions de type S_N1**

Réaction (1) :

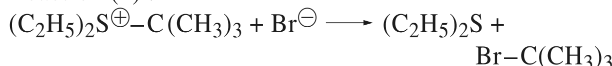


$$(CH_3)_3C-Cl + H_2O \longrightarrow (CH_3)_3C-OH + HCl$$

Mélange eau (ε_r = 78,5) / éthanol (ε_r = 24,2).

% d'eau	< 0,1	20	40	60	80	100
k_{rel}	1	19,3	1 430	16 400	121 300	335 000

Réaction (2) :



$$(C_2H_5)_2S^{\oplus}-C(CH_3)_3 + Br^{\ominus} \longrightarrow (C_2H_5)_2S + Br-C(CH_3)_3$$

solvant	2-méthyl propan-2-ol	propan-2-ol	éthanol
polarité (ε_r)	12,2	18,3	24,2
k_{rel}	80	65	46

solvant	méthanol	eau
polarité (ε_r)	32,6	78,5
k_{rel}	35	1

Réactions de type S_N2

Réaction (3) :

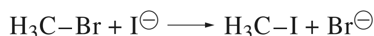


$$(CH_3)_3S^{\oplus} + HO^{\ominus} \longrightarrow (CH_3)_2S + CH_3OH$$

Mélange eau ($\varepsilon_r = 78{,}5$) / éthanol ($\varepsilon_r = 24{,}2$).

% d'eau	0	20	40	60	100
k_{rel}	19 600	480	40	15	1

Réaction (4) :



$$H_3C{-}Br + I^{\ominus} \longrightarrow H_3C{-}I + Br^{\ominus}$$

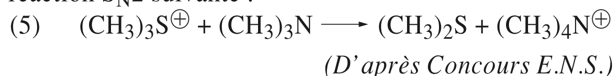
solvant	acide éthanoïque	propanone	éthanol
polarité (ε_r)	6,6	20,7	24,2
k_{rel}	26 900	13 000	65

solvant	éthane-1,2-diol	eau
polarité (ε_r)	37,7	78,5
k_{rel}	21	1

1 • Indiquer la répartition des charges dans l'état initial et dans l'état de transition pour chacune des réaction (1) à (4). Déterminer la variation de la répartition de la charge au cours de l'étape cinétiquement déterminante pour ces quatre réactions.

2 • Proposer, à partir des tableaux, une règle qualitative permettant de prévoir la variation de la constante de vitesse d'une réaction de substitution nucléophile aliphatique en fonction de la variation de la polarité du solvant.

3 • En utilisant la règle établie précédemment, prévoir l'effet d'une augmentation de la polarité du solvant sur la réaction S_N2 suivante :



(5) $(CH_3)_3S^{\oplus} + (CH_3)_3N \longrightarrow (CH_3)_2S + (CH_3)_4N^{\oplus}$

(D'après Concours E.N.S.)

34 *Régiosélectivité

Les produits suivants sont chauffés en présence d'hydroxyde de potassium en solution dans l'éthanol. Quels sont les produits attendus ? Préciser leur importance relative.

a. 3-bromo-2,3-diméthylpentane ;

b. 4-chloro-5-méthylhept-1-ène ;

c. 2-bromo-3-méthyl-1-phénylbutane.

35 *Stéréochimie de l'élimination E2

1 • a. Rappeler la signification de E et 2 dans le sigle E2. Chaque définition sera accompagnée d'un exemple concret précis.

b. Indiquer les principales observations expérimentales liées à une réaction réalisée suivant un mécanisme E2.

2 • On s'intéresse au 1-chloro-2-isopropylcyclohexane. Le groupe isopropyle est le groupe $-CH(CH_3)_2$; il sera symbolisé par *iPr* dans la suite du problème.

a. Représenter en perspective la conformation chaise dans laquelle les deux groupes chloro et isopropyle sont en position axiale. Représenter l'autre conformation chaise. Quelle est la relation géométrique entre ces deux groupes dans ces deux conformations ?

Soit (*T*) la configuration correspondant à ces deux conformations.

b. Combien y a-t-il d'isomères de configuration correspondant au 1-chloro-2-isopropylcyclohexane ? Les représenter et indiquer les relations de stéréoisomérie entre eux.

c. Comparer les distances d_1 et d_2 entre l'atome d'hydrogène en position équatoriale sur l'atome de carbone 5 et les atomes d'hydrogène portés par l'atome de carbone 6, dans la première conformation représentée à la question **a)**.

Pour justifier la réponse, la représentation de Newman pourra être utilisée.

d. Rappeler la règle de Zaïtsev.

Quel est le produit prépondérant prévu par application de cette règle lors de l'attaque de la configuration (*T*) du 1-chloro-2-isopropylcyclohexane par une base forte suivant un mécanisme E2 ?

e. L'expérience montre que, dans les conditions d'une E2, le produit (I), 3-isopropylcyclohex-1-ène, est obtenu essentiellement. Justifier cette observation.

3 • Si l'action d'une base forte est réalisée dans les mêmes conditions qu'en **2) d)** sur le (*cis*)-1-chloro-2-isopropylcyclohexane, un isomère de (I) est alors obtenu.

Quel est cet isomère ?

Expliquer sa formation.

4 • Quel est le stéréoisomère du 1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane qui ne subit pas d'élimination E2 ?

36 Mécanisme S_N1 dont la première étape est considérée renversable

Soit k_{-1} la constante de vitesse de la réaction inverse de celle de l'étape (1) d'ionisation du 2-bromo-2-méthylpropane (*cf.* § 3.2.2.). En appliquant au carbocation intermédiaire

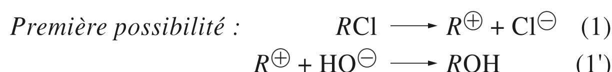
l'hypothèse de l'état quasi stationnaire, en déduire l'expression de la vitesse de formation du 2-méthylpropan-2-ol.
Quelle hypothèse complémentaire faut-il faire pour interpréter la cinétique d'ordre 1 ? **SOS**

SOS : *Revoir si nécessaire*, chapitre 5 § 5.1.

Mécanisme intermédiaire entre S_N1 et S_N2 Détermination des constantes de vitesse

37 *(*Suite de l'exercice* 36).

L'hydrolyse, en milieu basique, de certains dérivés chlorés (notés ici *R*Cl par commodité) n'obéit pas à un mécanisme simple ; deux possibilités réactionnelles peuvent coexister.



Première possibilité : $RCl \longrightarrow R^{\oplus} + Cl^{\ominus}$ (1)

$R^{\oplus} + HO^{\ominus} \longrightarrow ROH$ (1')



Seconde possibilité : $RCl + HO^{\ominus} \longrightarrow ROH + Cl^{\ominus}$ (2)

Soit k_1, k'_1 et k_2 les constantes de vitesse des réactions élémentaires (1), (1') et (2).

Une série de mesures a été réalisée avec une solution aqueuse d'éthanol à 50 % de concentration initiale a en *R*Cl et b en hydroxyde de sodium.

À 25 °C et avec $a = 0{,}0894\ mol.L^{-1}$ et $b = 0{,}1024\ mol.L^{-1}$, les résultats suivants ont été obtenus. x désigne la variation par rapport à la concentration initiale de la concentration en ions hydroxyde à différents instants t ; les valeurs ont été déterminées à partir de la courbe $x = f(t)$.

t (h)	0,20	1,10	2,10	3,40	5,20
x ($mol.L^{-1}$)	0,0024	0,0124	0,0224	0,0324	0,0424
dx / dt ($mol.L^{-1}.h^{-1}$)	0,0130	0,0107	0,0087	0,0065	0,0050

1 • Montrer, en appliquant l'hypothèse de l'approximation de l'état quasi stationnaire à l'ion $R^{\oplus}$, que la vitesse de la disparition de *R*Cl peut s'exprimer en fonction de x, a et b, à l'aide des constantes k_1 et k_2.

2 • En utilisant une méthode graphique simple, déterminer numériquement k_1 et k_2.

38 L'étude cinétique de la réaction de l'hydroxyde de sodium sur le 2-bromopropane en solution dans un mélange éthanol 80 % – eau 20 % conduit à l'équation cinétique suivante :

$$-d[R-X]/dt = 5.10^{-5}.[OH^-][R-X] + 0{,}25.10^{-5}.[R-X]$$

Donner une interprétation de ce résultat.

Que se passe-t-il lorsque la concentration en ions hydroxyde passe de 10^{-3} à 1 $mol.L^{-1}$?

13 Composés à liaison simple carbone-azote

OBJECTIFS

- Identifier les trois classes d'amines.
- Savoir que les amines sont basiques.
- Connaître la réaction d'alkylation des amines.

PRÉREQUIS

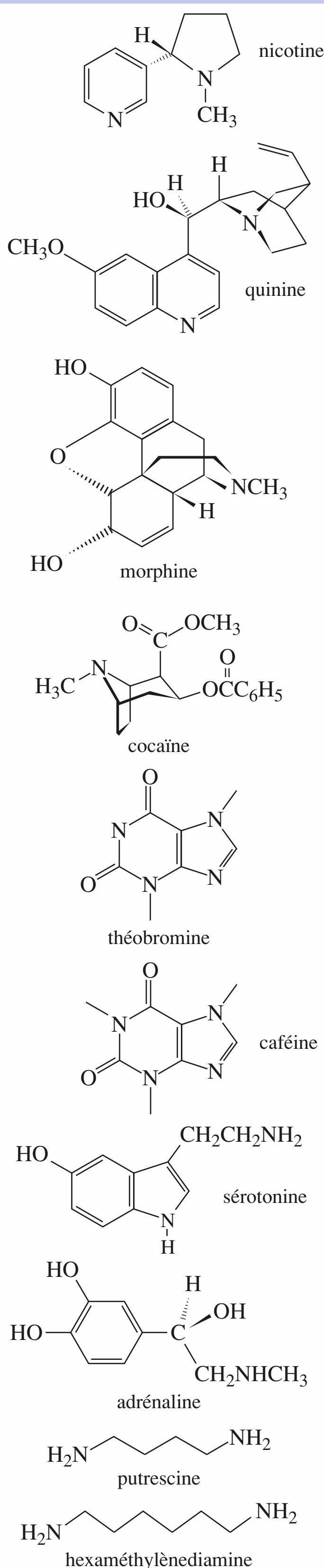
- Définition d'un réactif nucléophile ou électrophile, d'un acide ou d'une base (selon Brønsted et selon Lewis) (*cf. chap.* 2).
- Mécanismes S_N1 et S_N2 (*cf. chap.* 12).
- Stéréochimie (*cf. chap.* 6).
- Moment dipolaire (*cf. chap.* 2).
- Interaction de van der Waals et liaison hydrogène (*cf. chap.* 11).

INTRODUCTION

Les amines, de formule générale $R\overline{N}H_2$, $R^1R^2\overline{N}H$ *et* $R^1R^2R^3\overline{N}$, *dérivent de l'ammoniac par remplacement d'un, deux ou trois atomes d'hydrogène par un groupe alkyle ou aryle.*

Les amines sont des bases, et sont ainsi faciles à extraire et à régénérer ; cette propriété est à l'origine du nom ***alcaloïde*** *donné aux amines d'origine végétale telles que la nicotine, la quinine, mais aussi la morphine et la cocaïne (cf. doc.* 1*).*

La théobromine du chocolat, la caféine du thé et du café, la sérotonine et l'adrénaline (neurotransmetteurs) sont des amines. Des diamines telles que la putrescine ($H_2\overline{N}(CH_2)_4\overline{N}H_2$) *et la cadavérine* ($H_2\overline{N}(CH_2)_5\overline{N}H_2$) *interviennent dans la différenciation et la multiplication des cellules des mammifères ; leur odeur est répugnante, elles sont présentes dans la mauvaise haleine et participent à l'odeur de l'urine.*



Doc. 1 Exemples d'amines.

1 Composés à liaison simple carbone-azote

1.1 • Amines

1.1.1. Définition

Les **amines** sont des **dérivés de l'ammoniac $\bar{N}H_3$** dans lequel un, deux ou trois atomes d'hydrogène ont été remplacés par un, deux ou trois groupes substituants alkyles ou aryles. Les amines sont ainsi classées en **deux catégories** :

• les **alkylamines** ou **alcanamines** : l'atome d'azote est lié à un ou plusieurs atomes de **carbone tétragonaux** ;

• les **arylamines** : l'atome d'azote est lié à au moins un atome de **carbone trigonal d'un cycle benzénique ou, plus généralement, aromatique**.

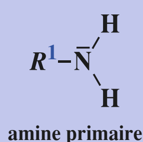
Le *document* 1 présente des exemples d'alkylamine et d'arylamine.

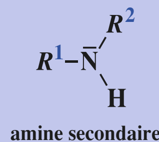
La formule brute d'une alkylamine est $C_nH_{2n+3}N$; elle dérive de celle de l'ammoniac en remplaçant un atome d'hydrogène par un groupe alkyle C_nH_{2n+1}.

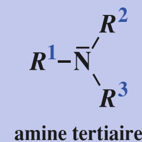
1.1.2. Classe d'une amine

Contrairement aux halogénures d'alkyles et aux alcools qui sont classés comme primaires, secondaires ou tertiaires selon le degré de substitution de l'atome de carbone portant le groupe caractéristique (*cf. chap.* 12 *et* 14), **les amines sont classées selon le degré de substitution de l'atome d'azote**.

Une amine où l'atome d'azote est lié à :
- **un seul atome de carbone est une amine *primaire* ;**
- **deux atomes de carbone est une amine *secondaire* ;**
- **trois atomes de carbone est une amine *tertiaire*.**


amine primaire


amine secondaire


amine tertiaire

1.2 • Sels d'ammonium

Un **atome d'azote qui porte quatre substituants** est chargé positivement et constitue un **ion ammonium**. Le sel d'ammonium comporte l'ion ammonium et l'anion auquel il est associé. Le sel d'ammonium est classé selon le degré de substitution de l'atome d'azote en sel d'ammonium primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire.

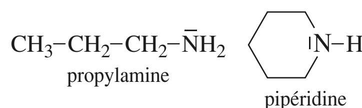
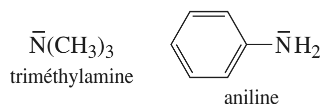
Exemples :

$CH_3\overset{\oplus}{N}H_3, Br^{\ominus}$: bromure de méthylammonium (primaire) ;

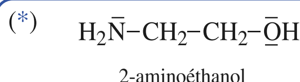
$C_6H_{11}-\overset{\oplus}{N}H_2(CH_3), I^{\ominus}$: iodure de cyclohexylméthylammonium (secondaire) ;

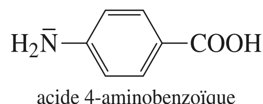
$(C_2H_5)_3\overset{\oplus}{N}H, OH^{\ominus}$: hydroxyde de triéthylammonium (tertiaire) ;

$C_6H_5-CH_2-\overset{\oplus}{N}(CH_2-CH_2-CH_2-CH_3)_3, Cl^{\ominus}$: chlorure de benzyltributylammonium (quaternaire).

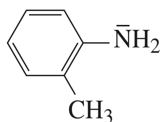



Doc. 2 Exemples d'alkylamines et d'*arylamine*. La *propylamine* et l'aniline sont des amines primaires. La *pipéridine* est une amine secondaire. La *triméthylamine* est une amine tertiaire.

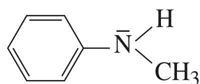
(*)

2-aminoéthanol


acide 4-aminobenzoïque

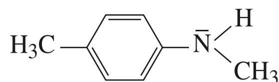
(**) Les arylamines sont nommées à partir de l'aniline, ainsi :



est la 2-méthylaniline ;



est la *N*-méthylaniline ;



est la *N*-méthyl-4-méthylaniline.

1.3 • Nomenclature

1.3.1. Amines primaires

Les amines primaires $R\overline{N}H_2$ peuvent être nommées suivant l'une des deux méthodes suivantes :

- en tant qu'**alkylamine**, en ajoutant « amine » au nom du groupe substituant *R* ;
- en tant qu'**alcanamine**, en ajoutant le suffixe « amine » au nom de l'hydrure fondamental *R*H (la voyelle e, terminant le nom de l'hydrure fondamental, est alors élidée).

Exemples :




$CH_3-CH_2-\overline{N}H_2$: éthylamine ou éthanamine ;

$CH_3-CH_2-CH(\overline{N}H_2)-CH_3$: 1-méthylpropylamine ou butan-2-amine.

Remarque

Lorsqu'il ne constitue pas le groupe caractéristique principal, le groupe $-NH_2$ est désigné par le préfixe «amino»(*).

1.3.2. Amines secondaires et tertiaires

1.3.2.1. Amines secondaires et tertiaires symétriques : $R_2\overline{N}H$ et $R_3\overline{N}$

Le nom du groupe substituant *R* précédé de « di » ou « tri », selon le cas, est suivi immédiatement et sans espace du nom de la classe fonctionnelle « amine ».

Exemples :




$((CH_3)_2CH)_2\overline{N}H$: diisopropylamine ;

$(CH_3)_3\overline{N}$: triméthylamine.

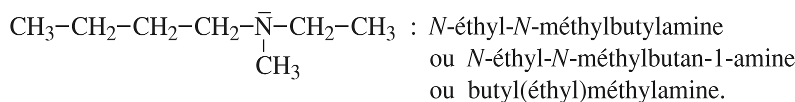
1.3.2.2. Amines secondaires et tertiaires non symétriques : $R^1R^2\overline{N}H$ et $R_2^1R^2\overline{N}$ ou $R^1R^2R^3\overline{N}$

Ces amines peuvent être nommées suivant l'une des deux méthodes suivantes :

- comme des dérivés *N*-substitués d'une amine primaire $R\overline{N}H_2$ ou secondaire $R_2\overline{N}H$;
- en énonçant les noms de tous les groupes substituants R^1, R^2 ou R^3 précédés de préfixes multiplicatifs appropriés, puis, directement et sans espace, le nom de la classe fonctionnelle « amine ».

Les noms des groupes substituants sont placés dans l'ordre alphabétique(**).

Exemples :

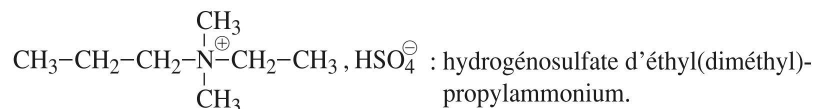
$CH_3-CH_2-CH_2-\overline{N}H-CH_3$: *N*-méthylpropylamine ou *N*-méthylpropan-1-amine ou méthyl(propyl)amine ;

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-\overline{N}(CH_3)-CH_2-CH_3$: *N*-éthyl-*N*-méthylbutylamine ou *N*-éthyl-*N*-méthylbutan-1-amine ou butyl(éthyl)méthylamine.

1.3.3. Sels d'ammonium

Le nom de l'anion est suivi de celui du cation obtenu en énonçant les noms de tous les groupes substituants précédés de préfixes multiplicatifs appropriés, puis, directement et sans espace, le nom de la classe fonctionnelle « ammonium ».

Exemple :



$CH_3-CH_2-CH_2-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{N^{\oplus}}}-CH_2-CH_3\ ,\ HSO_4^{\ominus}$: hydrogénosulfate d'éthyl(diméthyl)-propylammonium.

D'autres exemples ont été proposés au *paragraphe* 1.2.

APPLICATION 1

Nomenclature des amines

Nommer ou écrire la formule semi-développée des composés suivants :



a) $C_6H_5CH_2CH_2\overline{N}H_2$;



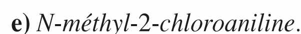
b) $(CH_3)_2CH\overline{N}(C_2H_5)_2$;



c) $(CH_3)_2CHCH_2\overline{N}HCH_2CH_2CH_3$;



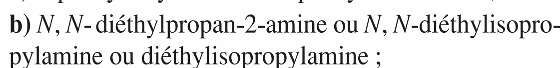
d) *N-éthyl-N-méthylpropan-2-amine ;*



e) *N-méthyl-2-chloroaniline.*



a) 2-phényléthylamine ou 2-phényléthanamine ;



b) *N*, *N*- diéthylpropan-2-amine ou *N*, *N*-diéthylisopropylamine ou diéthylisopropylamine ;

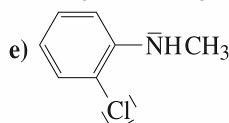


c) *N*-propyl-2-méthylpropan-1-amine ou *N*-propylisobutylamine ou isobutylpropylamine ;



d) $(CH_3)_2CH\overline{N}CH_3(C_2H_5)$;

e)



1.4 • Caractéristiques physiques

1.4.1. État physique

Dans les conditions ordinaires (*doc*. 3), les alkylamines les plus simples sont gazeuses, puis liquides avec une forte odeur désagréable de poisson avarié.

formule	nom	T_{fus} (°C, 1,013 bar)	$T_{éb}$ (°C, 1,013 bar)	solubilité (g/100 mL H_2O)
$CH_3\overline{N}H_2$	méthylamine	– 92,5	– 6,7	très soluble
$CH_3CH_2\overline{N}H_2$	éthylamine	– 80,6	16,6	∞
$CH_3(CH_2)_2\overline{N}H_2$	propylamine	– 83	49	∞
$CH_3(CH_2)_3\overline{N}H_2$	butylamine	– 50	77,8	∞
$(CH_3)_2CHCH_2\overline{N}H_2$	isobutylamine	– 85	68	∞
$CH_3CH_2CH(CH_3)\overline{N}H_2$	*sec*-butylamine	– 104	66	∞
$(CH_3)_3C\overline{N}H_2$	*tert*-butylamine	– 67,5	45,2	∞
$CH_3(CH_2)_5\overline{N}H_2$	hexylamine	– 19	129	peu soluble
$C_6H_5CH_2\overline{N}H_2$	benzylamine	10	184,5	∞
$(CH_3)_2\overline{N}H$	diméthylamine	– 92,2	6,9	très soluble
$(CH_3CH_2)_2\overline{N}H$	diéthylamine	– 50	55,5	très soluble
$CH_3CH_2CH_2\overline{N}HCH_3$	*N*-méthylpropylamine		62,4	soluble

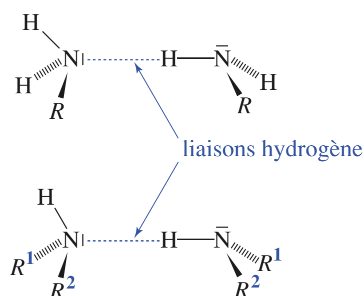
formule	nom	T_{fus} (°C, 1,013 bar)	$T_{éb}$ (°C, 1,013 bar)	solubilité (g/100 mL H_2O)
$\overline{N}H$ (cycle)	pipéridine	– 10,5	106,4	∞
$(CH_3)_3\overline{N}$	triméthylamine	– 117,1	2,9	41
$(CH_3CH_2)_3\overline{N}$	triéthylamine	– 114,7	89,4	∞
(cycle benzénique)–$\overline{N}H_2$	aniline	– 6,3	184	3
(cycle benzénique)–$\overline{N}HCH_3$	*N*–méthylaniline	– 57	196	peu soluble
(cycle benzénique)–$\overline{N}HCH_2CH_3$	*N*-éthylaniline	– 63	205	insoluble
(cycle benzénique)–$\overline{N}(CH_3)_2$	*N, N*-diméthylaniline	2,4	194	insoluble

Doc. 3 Données physiques relatives aux amines. (• : soluble en toutes proportions.)

(*) Les alkylamines sont moins polaires que l'ammoniac dont elles dérivent : $p(NH_3)$ = 1,44 D

composé	M (g.mol^{-1})	p (D)	$T_{éb}$ (°C) (1,013 bar)
$CH_3–CH_2–CH_3$ propane	44	0	– 42
$CH_3–CH_2–\overline{N}H_2$ éthylamine	45	1,2	17
$CH_3–CH_2–\overline{O}H$ éthanol	46	1,7	78

Doc. 4 Températures d'ébullition et moments dipolaires d'alcane, d'amine et d'alcool comparables.



Doc. 5 Liaisons hydrogène dans les amines primaires et secondaires.

■ Les amines(*) sont plus polaires que les alcanes, mais moins polaires que les alcools. Pour des composés de masses molaires voisines et de structures analogues, les alkylamines ont une température d'ébullition supérieure à celle des alcanes, mais inférieure à celle des alcools (*doc*. 4 et *chap*. 11 § 2.3.1.).

■ Les propriétés des amines dépendent de leur classe. Les **amines primaires et secondaires** peuvent donner lieu à des **liaisons hydrogène** (*doc*. 5) en plus des interactions de van der Waals (comme les alcools), alors que les **amines tertiaires** ne présentent que des **interactions de van der Waals** (comme les alcanes).

Les liaisons hydrogène entre molécules d'amines sont plus faibles que celles entre molécules d'alcools ; leur température d'ébullition est donc plus faible que celle des alcools analogues.

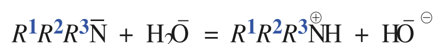
Les amines tertiaires présentent des températures de changement d'état comparables à celles des alcanes.

1.4.2. Solubilité

Les amines de faible masse molaire sont solubles dans l'eau et dans les alcools parce qu'elles peuvent former des liaisons hydrogène avec le solvant.

La solubilité décroît quand l'influence de la chaîne carbonée **hydrophobe** de l'amine masque celle de l'atome d'azote **hydrophile** ; au-delà de six atomes de carbone, la solubilité dans l'eau chute rapidement.

Les amines sont des bases de Brønsted ; elles réagissent sur l'eau selon l'équation :

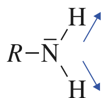


$$R^1R^2R^3\overline{N} + H_2\overline{O} = R^1R^2R^3\overset{\oplus}{N}H + H\overline{O}^{\ominus}$$

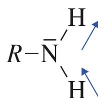
L'étude de cette basicité sera effectuée au *paragraphe* 2.

Les amines sont, en général, solubles dans les solvants organiques.

(*) Vibration d'élongation symétrique :



(**) Vibration d'élongation antisymétrique :



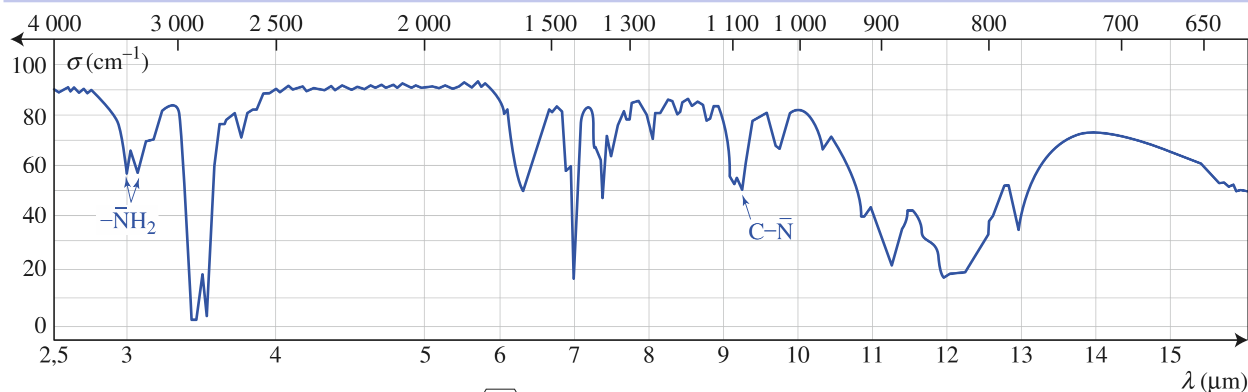
1.5 • Spectroscopie I.R.

La spectroscopie infrarouge est présentée à l'*annexe* 9. Le *document* 6 présente le spectre I.R. d'une amine primaire, la cyclohexylamine, et le *document* 7 celui d'une amine secondaire, la *N*-méthylbutylamine.

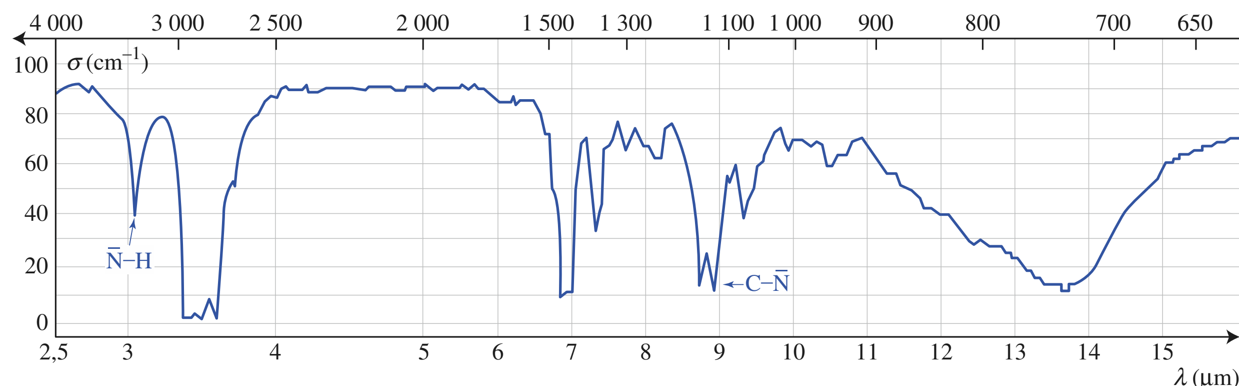
■ **Les amines primaires** (alkylamines et arylamines) **présentent deux bandes d'absorption fortes ou moyennes entre 3 300 et 3 500 cm⁻¹ dues aux vibrations d'élongation symétrique(*) et antisymétrique(**) des liaisons N–H**. Ces deux vibrations peuvent être observées à 3 360 et 3 280 cm⁻¹ dans le spectre I.R. de la cyclohexylamine du *document* 6.

■ **Les amines secondaires** (alkylamines et arylamines) **présentent une bande d'absorption habituellement faible entre 3 300 et 3 400 cm⁻¹ due à la vibration d'élongation de la liaison N–H**. Cette vibration peut être observée à 3 290 cm⁻¹ dans le spectre I.R. de la *N*-méthylbutylamine du *document* 7.

■ Par suite de l'existence de liaisons hydrogène entre les molécules d'amines primaires et secondaires, l'absorption est déplacée vers des fréquences plus faibles entre 3 100 et 3 400 cm⁻¹. Le déplacement est faible par rapport à ce qu'on peut observer chez les alcools, les liaisons hydrogène HN|·····H étant plus faibles que les liaisons hydrogène HŌ|·····H.



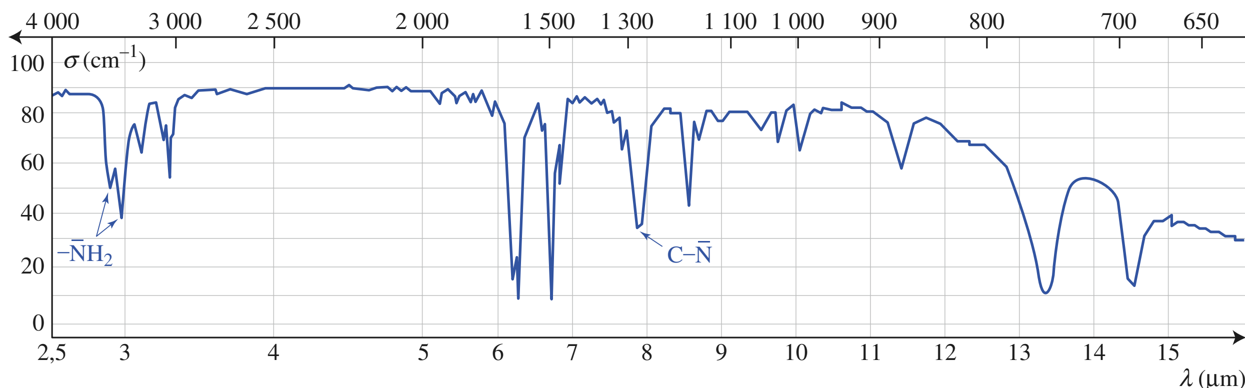
Doc. 6 Spectre I.R. de la cyclohexylamine ⬡–N̄H₂ .



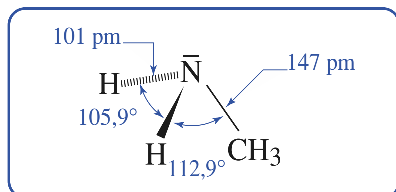
Doc. 7 Spectre I.R. de la N-méthylbutylamine $H_3C–\bar{N}(H)–(CH_2)_3–CH_3$.

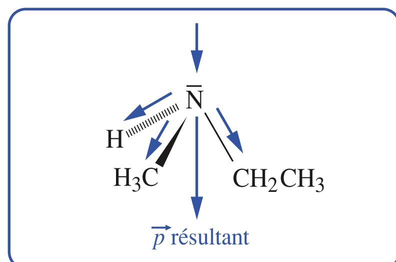
■ **La vibration d'élongation de la liaison C–N** se trouve dans la région de l'*empreinte digitale* **vers 1 300 cm⁻¹**. Cette bande est plus difficile à identifier dans le cas des alkylamines pour lesquelles elle peut être faible ou moyenne. En revanche, **les arylamines présentent une forte absorption vers 1 300 cm⁻¹**.

Cette vibration peut être observée à 1 087 cm^{-1} dans le spectre I.R. de la cyclohexylamine du *document* 6, à 1 120 cm^{-1} dans le spectre I.R. de la *N*-méthylbutylamine du *document* 7 et à 1 280 cm^{-1} dans le spectre de l'aniline du *document* 8.



Doc. 8 Spectre I.R. de l'aniline C_6H_5–$\bar{N}H_2$ σ(élongation N–H) = 3 470 et 3 380 cm^{-1} ; σ(élongation C–N) = 1 280 cm^{-1}.





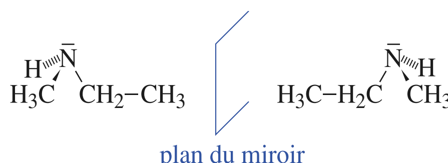
molécule et nom	état	p(D)
$CH_3CH_2\bar{N}H_2$ éthylamine	g bz	1,22 1,29
$(CH_3)_2\bar{N}H$ diméthylamine	g	1,03
$(CH_3CH_2)_2\bar{N}H$ diéthylamine	g ℓ	0,92 1,11
$(CH_3CH_2)_3\bar{N}$ triéthylamine	g ℓ	0,66 0,84
C_6H_5–$\bar{N}H_2$ aniline	g bz	1,53 1,56
C_6H_5–$\bar{N}(CH_3)_2$ *N*, *N*-diméthylaniline	bz	1,56

Doc. 9 Moment dipolaire de quelques amines. ℓ : liquide ; g : gaz ; bz : en solution dans le benzène.

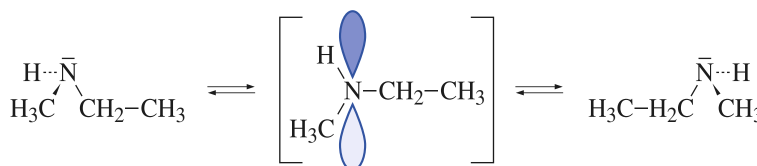
1.6 • Relation structure-réactivité

■ Le schéma de Lewis d'une molécule d'amine fait apparaître des **liaisons covalentes simples C–N et/ou N–H** selon la classe de l'amine, et **un doublet libre sur l'atome d'azote**. La méthode V.S.E.P.R. de répulsion des quatre doublets (trois doublets de valence et un doublet libre) conduit à une **répartition tétragonale des quatre doublets** autour de l'atome d'azote. Les liaisons autour de l'atome d'azote forment une pyramide ayant pour sommet cet atome.

■ Une amine secondaire ou tertiaire portant des groupes tous différents est chirale ; il existe donc deux énantiomères :



Cependant, ces deux configurations s'interconvertissent rapidement à température ordinaire en passant par un état de transition plan où l'atome d'azote est trigonal.



Pour les amines de faible masse molaire moléculaire, l'énergie d'activation est de l'ordre de 25 kJ . mol^{-1}.

Cette isomérisation rapide, appelée *inversion*, est observée pour toutes les amines et pour l'ammoniac (fréquence d'inversion à température ambiante : 24 GHz). Cette inversion rapide explique l'**absence d'activité optique pour ces molécules**.

■ **Polarité**

Les amines sont des molécules polaires ; le moment dipolaire peut être considéré comme résultant des moments dipolaires des liaisons C–N et N–H et du doublet

Les liaisons hydrogène sont responsables de l'écart observé pour le moment dipolaire en phase gazeuse et en phase liquide.

libre porté par l'atome d'azote (*cf. chap.* 2). Le *document* 9, page 393, propose quelques moments dipolaires d'amines.

Les propriétés des amines sont essentiellement dues au doublet libre porté par l'atome d'azote, ce sont des propriétés basiques et des propriétés nucléophiles.

2 Basicité des amines

2.1 • Basicité de Brønsted

Le doublet libre porté par l'atome d'azote confère aux amines des propriétés de base de Brønsted(*) ; elles peuvent capter un proton selon l'équilibre :

(*) La pyridine (cycle aromatique à six chaînons, $\overline{N}|$) ($\theta_{fus} = -42\ °C$; $\theta_{éb} = 116\ °C$) a un p$K_A = 5{,}2$.
Elle est souvent utilisée comme solvant basique.
C'est une amine tertiaire.


$R{-}\overline{N}H_2 + H^{\oplus} = R{-}\overset{\oplus}{N}H_3$ (ion alkylammonium primaire)


$R^1R^2\overline{N}H + H^{\oplus} = R^1R^2\overset{\oplus}{N}H_2$ (ion dialkylammonium secondaire)


$R^1R^2R^3\overline{N} + H^{\oplus} = R^1R^2R^3\overset{\oplus}{N}H$ (ion trialkylammonium tertiaire)


$C_6H_5{-}\overline{N}H_2 + H^{\oplus} = C_6H_5{-}\overset{\oplus}{N}H_3$ (ion anilinium)

Dans l'eau, p$K_A \approx 10$ pour les alkylamines ; ce sont des bases faibles plus fortes que l'ammoniac (p$K_A = 9{,}25$, à 25 °C) ; les acides conjugués des amines sont des acides faibles plus faibles que l'ion ammonium.
De même, dans l'eau à 25 °C, p$K_A(C_6H_5\overset{\oplus}{N}H_3/C_6H_5\overline{N}H_2) = 4{,}63$.

groupe / substituant R	$R\overline{N}H_2$	$R_2\overline{N}H$	$R_3\overline{N}$
CH_3-	10,66	10,73	9,81
CH_3-CH_2-	10,80	11,09	10,85

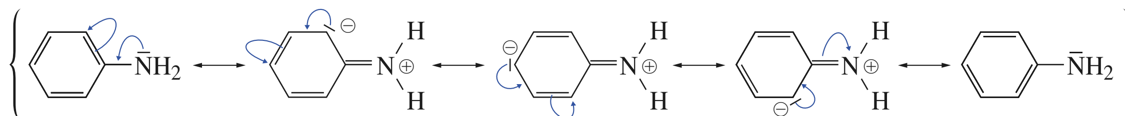
Doc. 10 pK_A des couples ion ammonium substitué/amine à 25 °C.

■ Basicité des alkylamines en solution aqueuse

Le *document* 10 rassemble quelques pK_A d'amines primaires, secondaires et tertiaires symétriques portant le même groupe substituant R. Les amines secondaires sont plus basiques que les amines primaires et tertiaires, mais ce sont toutes des bases plus fortes que l'ammoniac.
L'évolution des constantes d'acidité K_A en fonction de la classe est due à la stabilité relative des amines et de leurs acides conjugués ; son étude dépasse le cadre de cet ouvrage et n'est pas au programme.

■ Basicité de l'aniline en phase aqueuse

L'aniline est une base beaucoup plus faible qu'une alkylamine primaire. Le doublet libre porté par l'atome d'azote est moins disponible dans le cas de l'aniline, car il participe à la délocalisation du noyau aromatique comme le montre l'écriture des formules mésomères suivantes :

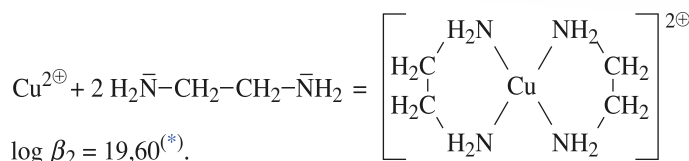


L'aniline est stabilisée par rapport à une alkylamine primaire.

2.2 • Basicité de Lewis

Les **amines**, du fait de la présence du doublet libre sur l'atome d'azote, sont des **bases de Lewis**. Elles réagissent sur les acides de Lewis, par exemple avec les cations métalliques, pour donner des complexes :

(*) L'expression de cette constante d'équilibre sera précisée au *chapitre* 17.

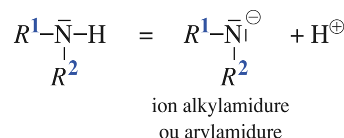


log $\beta_2 = 19{,}60$(*).

2.3 • Remarques

2.3.1. Réactivité de la liaison N̄–H : acidité

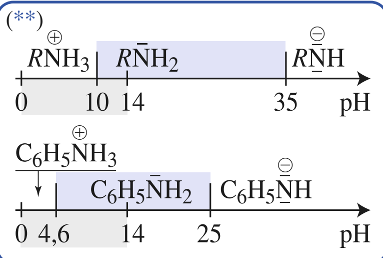
Les liaisons N–H des amines primaires et secondaires sont polarisées ($\chi_p(N) = 3{,}04$ et $\chi_p(H) = 2{,}2$) : $\bar{N}^{\delta\ominus}$—$H^{\delta\oplus}$; une rupture ionique est alors possible selon l'équation :



ion alkylamidure
ou arylamidure

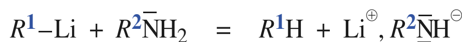
Dans l'eau, cet équilibre est caractérisé par un pK_A aux alentours de 35 pour les alkylamines, et par un pK_A de 25 pour l'aniline(**). Les amines sont des acides très faibles et les ions amidures des bases très fortes, nivelées par l'eau, qui peuvent être utilisées dans les réactions d'élimination bimoléculaires E2 (***).

(**)



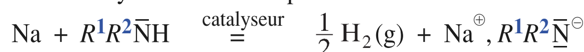
Les ions amidures sont obtenus :

• par une réaction acide-base en présence d'une base extrêmement forte telle qu'un alkyllithien :



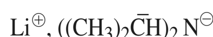
$$R^1\text{–Li} + R^2\bar{N}H_2 = R^1H + Li^{\oplus}, R^2\bar{N}H^{\ominus}$$

• par une réaction d'oxydoréduction en présence de sodium :



$$Na + R^1R^2\bar{N}H \overset{\text{catalyseur}}{=} \frac{1}{2} H_2(g) + Na^{\oplus}, R^1R^2\bar{N}^{\ominus}$$

(***) Le diisopropylamidure de lithium (noté L.D.A.) :



$Li^{\oplus}, ((CH_3)_2\bar{C}H)_2\,N^{\ominus}$

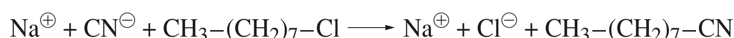
(solvant : la diisopropylamine) est une base très encombrée, elle permet de favoriser l'élimination E2 par rapport à la substitution nucléophile bimoléculaire S_N2 dans le cas des halogénures primaires peu encombrés.

2.3.2. Liaison C–N

La liaison C–N est une liaison forte polarisée $C^{\delta\oplus}$–$N^{\delta\ominus}$ ($\chi_p(C) = 2{,}50$ et $\chi_p(N) = 3{,}04$). Elle n'est pratiquement jamais rompue même après protonation de l'atome d'azote ; contrairement aux alcools (*cf. chap.* 14), l'ammoniac et les amines sont de mauvais nucléofuges.

2.3.3. Les sels d'ammonium quaternaire : des catalyseurs de transfert de phase

Certains sels d'ammonium quaternaires (de formule générale $(R_1R_2R_3R_4)\overset{\oplus}{N}, Cl^{\ominus}$), agents amphiphiles, peuvent être utilisés pour faciliter des réactions entre espèces difficilement solubles dans le même solvant. Considérons, par exemple, une réaction de type S_N2 entre une espèce ionique soluble dans l'eau comme le cyanure de sodium ($Na^{\oplus}$, $CN^{\ominus}$), et une espèce hydrophobe, mais soluble dans un solvant non polaire comme le décane, telle que le 1-chlorooctane :



$$Na^{\oplus} + CN^{\ominus} + CH_3\text{–}(CH_2)_7\text{–}Cl \longrightarrow Na^{\oplus} + Cl^{\ominus} + CH_3\text{–}(CH_2)_7\text{–}CN$$

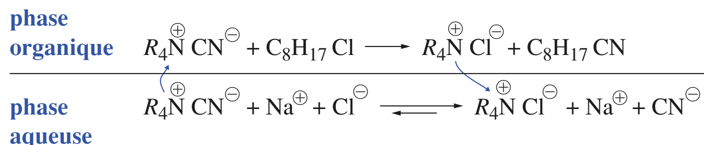
La réaction peut être favorisée en ajoutant aux deux solutions des traces d'un composé amphiphile comme le sel d'ammonium quaternaire :



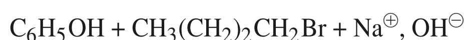
$$(C_6H_5\text{–}CH_2)_4\overset{\oplus}{N}, Cl^{\ominus}$$

Le cation ammonium quaternaire, soluble dans les deux phases, permet le transport des ions $CN^{\ominus}$ de la phase aqueuse à la phase organique, où ils peuvent réagir avec le chloroalcane (*doc.* 11).

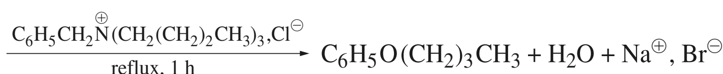
Doc. 11 Exemple de catalyse par transfert de phase.



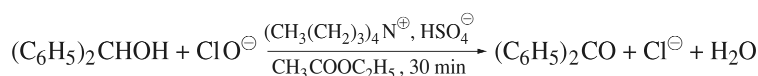
Cette action est appelée **catalyse par transfert de phase** et connaît de nombreuses applications tant au laboratoire que dans l'industrie.
D'autres exemples de catalyses par transfert de phase sont proposés ci-dessous :



$C_6H_5OH + CH_3(CH_2)_2CH_2Br + Na^{\oplus}, OH^{\ominus}$

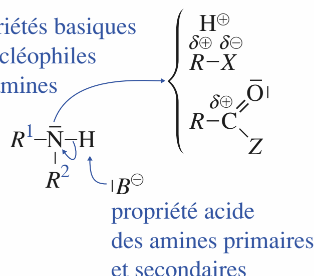


$$\xrightarrow[\text{reflux, 1 h}]{C_6H_5CH_2\overset{\oplus}{N}(CH_2(CH_2)_2CH_3)_3, Cl^{\ominus}} C_6H_5O(CH_2)_3CH_3 + H_2O + Na^{\oplus}, Br^{\ominus}$$



$$(C_6H_5)_2CHOH + ClO^{\ominus} \xrightarrow[CH_3COOC_2H_5\text{, 30 min}]{(CH_3(CH_2)_3)_4N^{\oplus}, HSO_4^{\ominus}} (C_6H_5)_2CO + Cl^{\ominus} + H_2O$$

Pour s'entraîner : **ex. 1, 2, 4 et 5**



3 Alkylation des amines

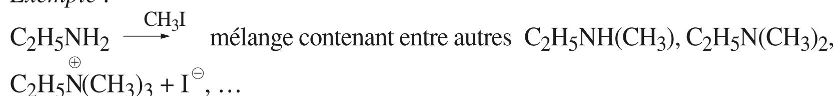
L'aptitude à céder le doublet, appréciée par la vitesse de la réaction, met en évidence les **propriétés nucléophiles des amines**.
La réaction envisagée dans ce paragraphe illustre cette propriété. L'aniline, moins basique que les alkylamines primaires, est aussi moins nucléophile.

3.1 • Conditions et bilan

L'action d'un halogénoalcane ou halogénure d'alkyle sur une amine conduit à **la fixation d'un groupe alkyle *R* sur l'atome d'azote** : cette réaction est appelée **alkylation**(*).

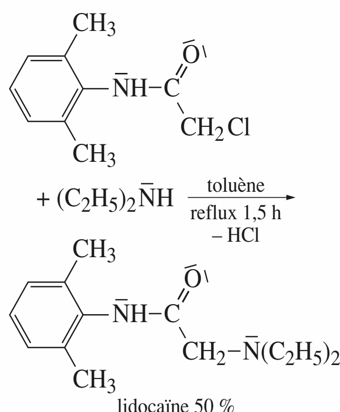
La réaction est une **substitution nucléophile** dont l'amine est le nucléophile. L'amine, qui résulte de cette réaction, est elle-même un nucléophile qui subit une alkylation plus poussée conduisant à une autre amine… Le résultat de cette réaction est l'obtention d'un **mélange d'amines, d'ions alkylammonium et de sel d'ammonium quaternaire**.

Exemple :



$C_2H_5NH_2 \xrightarrow{CH_3I}$ mélange contenant entre autres $C_2H_5NH(CH_3)$, $C_2H_5N(CH_3)_2$, $C_2H_5\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3 + I^{\ominus}$, …

(*) *Exemple :*



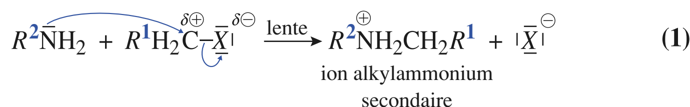
3.2 • Mécanisme

Le **mécanisme** peut être une substitution nucléophile monomoléculaire $\mathbf{S_N1}$ ou bimoléculaire $\mathbf{S_N2}$ selon la classe du dérivé halogéné, l'encombrement du nucléophile, la polarité du solvant et la nature du nucléofuge (*cf. chap.* 12).

Le mécanisme se décompose en une alternance de substitutions nucléophiles et de réactions acido-basiques. Illustrons un mécanisme de substitution nucléophile bimoléculaire S_N2 sur l'exemple d'un halogénoalcane primaire R^1CH_2X et d'une amine primaire $R^2\bar{N}H_2$ (**) :

(**) Le mécanisme pourrait être écrit à partir de l'ammoniac.
Une base telle que l'hydrogénocarbonate de sodium $NaHCO_3$ peut être ajoutée pour réagir avec les ions alkylammonium et régénérer les amines, la base choisie ne doit pas être un bon nucléophile.

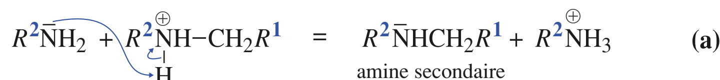
• Attaque nucléophile de l'halogénoalcane par l'amine primaire :



$$R^2\bar{N}H_2 + R^1H_2\overset{\delta\oplus}{C}-\overset{\delta\ominus}{\bar{X}|} \xrightarrow{\text{lente}} R^2\overset{\oplus}{N}H_2CH_2R^1 + |\bar{X}|^{\ominus} \qquad (1)$$

ion alkylammonium secondaire

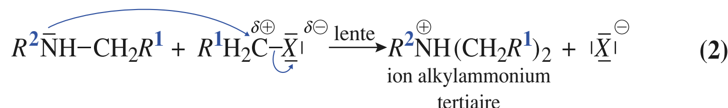
• L'ion alkylammonium secondaire est un acide qui réagit avec l'amine $R^2\bar{N}H_2$ restante ; la réaction est équilibrée :



$$R^2\bar{N}H_2 + R^2\overset{\oplus}{N}H(H)-CH_2R^1 = R^2\bar{N}HCH_2R^1 + R^2\overset{\oplus}{N}H_3 \qquad (a)$$

amine secondaire

• La réaction **(1)** lente se poursuit, et, simultanément, l'halogénoalcane réagit avec l'amine secondaire :



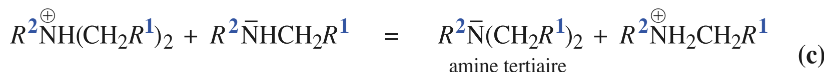
$$R^2\bar{N}H-CH_2R^1 + R^1H_2\overset{\delta\oplus}{C}-\overset{\delta\ominus}{\bar{X}|} \xrightarrow{\text{lente}} R^2\overset{\oplus}{N}H(CH_2R^1)_2 + |\bar{X}|^{\ominus} \qquad (2)$$

ion alkylammonium tertiaire

• L'ion alkylammonium tertiaire peut réagir avec l'une des deux amines présentes dans le milieu :

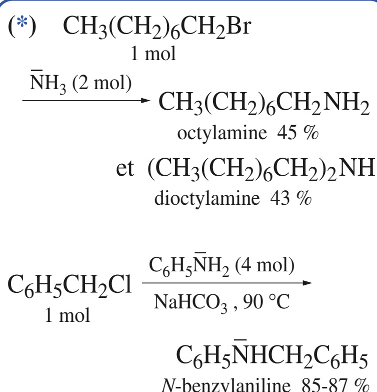


$$R^2\overset{\oplus}{N}H(CH_2R^1)_2 + R^2\bar{N}H_2 = R^2\bar{N}(CH_2R^1)_2 + R^2\overset{\oplus}{N}H_3 \qquad (b)$$



$$R^2\overset{\oplus}{N}H(CH_2R^1)_2 + R^2\bar{N}HCH_2R^1 = R^2\bar{N}(CH_2R^1)_2 + R^2\overset{\oplus}{N}H_2CH_2R^1 \qquad (c)$$

amine tertiaire

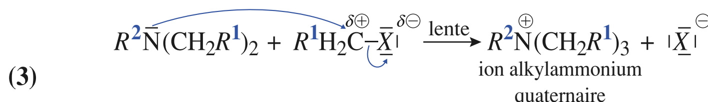


(*) $CH_3(CH_2)_6CH_2Br$ (1 mol) $\xrightarrow{\bar{N}H_3\text{ (2 mol)}}$ $CH_3(CH_2)_6CH_2NH_2$ octylamine 45 %

et $(CH_3(CH_2)_6CH_2)_2NH$ dioctylamine 43 %

$C_6H_5CH_2Cl$ (1 mol) $\xrightarrow[NaHCO_3,\ 90\ °C]{C_6H_5\bar{N}H_2\text{ (4 mol)}}$ $C_6H_5\bar{N}HCH_2C_6H_5$ *N*-benzylaniline 85-87 %

• Alors que les réactions **(1)** et **(2)** ont toujours lieu, l'amine tertiaire réagit à son tour et conduit à l'ion ammonium quaternaire :



$$R^2\bar{N}(CH_2R^1)_2 + R^1H_2\overset{\delta\oplus}{C}-\overset{\delta\ominus}{\bar{X}|} \xrightarrow{\text{lente}} R^2\overset{\oplus}{N}(CH_2R^1)_3 + |\bar{X}|^{\ominus} \qquad (3)$$

ion alkylammonium quaternaire

(1), **(2)** et **(3)** sont des substitutions nucléophiles ;

(a), **(b)** et **(c)** sont des réactions acido-basiques.

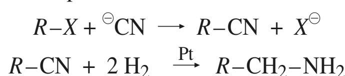
3.3 • Intérêt

3.3.1. Obtention d'une amine

Une **distillation en milieu basique** permet de **séparer les amines**, le sel d'ammonium quaternaire restant dans le ballon.

Il est possible de **limiter la polyalkylation** en mettant en **large excès l'ammoniac ou l'amine** de départ(*), la compétition entre l'amine ainsi obtenue et le nucléophile initial est moindre ; mais cette méthode est peu intéressante lorsque l'amine de départ est un produit coûteux(**) .

(**) Il existe des méthodes indirectes qui conduisent à de meilleurs résultats. La synthèse d'une amine primaire telle que $R-CH_2-NH_2$ s'effectue avec un bon rendement par la suite des réactions :



$$R-X + {}^{\ominus}CN \longrightarrow R-CN + X^{\ominus}$$

$$R-CN + 2\,H_2 \xrightarrow{Pt} R-CH_2-NH_2$$

3.3.2. Sel d'ammonium quaternaire

■ Si l'**halogénoalcane**(***) **est mis en excès** devant l'amine, un **sel d'ammonium quaternaire** est obtenu majoritairement ; il peut alors **être utilisé** comme **catalyseur de transfert de phase** (*cf.* § 2.3.3.).

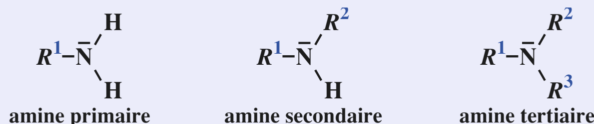
(***) Compte tenu de sa plus grande réactivité, un iodoalcane est le plus fréquemment employé. Avec l'iodométhane en excès, la réaction est une perméthylation

CQFR

Définition et classe des amines

Les amines sont des dérivés de l'ammoniac $\overline{N}H_3$ dans lequel un, deux ou trois atomes d'hydrogène ont été remplacés par un, deux ou trois groupes substituants alkyles (les alkylamines de formule brute $C_nH_{2n+3}N$) ou aryles (les arylamines).

Les amines sont classées selon le degré de substitution de l'atome d'azote :



Acido-basicité des amines

Les amines primaires et secondaires sont des acides très faibles ($pK_A \approx 35$ pour les alkylamines et $pK_A = 25$ pour l'aniline).

Les ions alkylamidures, bases très fortes nivelées par l'eau, peuvent être utilisés dans les réactions d'éliminations bimoléculaires E2.

La réactivité des amines est due au doublet libre de l'atome d'azote : basicité et nucléophilie.

- ***Basicité de Brønsted***

Les amines peuvent capter un proton selon, par exemple pour une alkylamine primaire, l'équilibre :



$$R\text{–}\overline{N}H_2 + H^{\oplus} = R\text{–}\overset{\oplus}{N}H_3$$ (ion alkylammonium primaire)

Dans l'eau, $pK_A \approx 10$ pour les alkylamines (bases faibles plus fortes que l'ammoniac ($pK_A = 9{,}25$)) et $pK_A = 4{,}63$ pour l'aniline, la proximité du noyau aromatique rendant le doublet moins disponible.

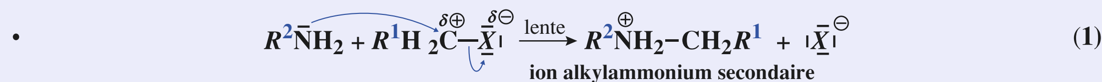
- ***Basicité de Lewis***

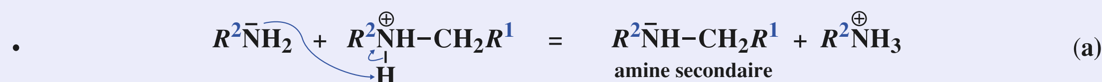
Les amines donnent des complexes par réaction avec les cations des métaux de transition.

Nucléophilie des amines

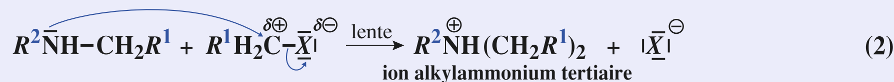
Elle est illustrée par l'alkylation des amines (fixation d'un groupe alkyle par action d'un dérivé halogéné *RX*). Le mécanisme est une substitution nucléophile monomoléculaire S_N1 ou bimoléculaire S_N2 selon la classe de l'halogénoalcane, l'encombrement du nucléophile, la polarité du solvant et la nature du nucléofuge.

Le mécanisme se décompose en une alternance de substitutions nucléophiles (réactions **(1)**, **(2)** et **(3)**) et de réactions acido-basiques (réactions **(a)**, **(b)** et **(c)**) :



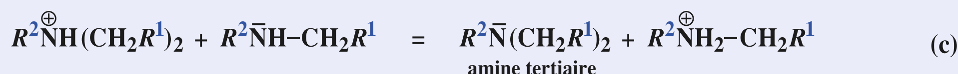


• La réaction (1), lente, se poursuit et, simultanément, l'halogénoalcane réagit avec l'amine secondaire :

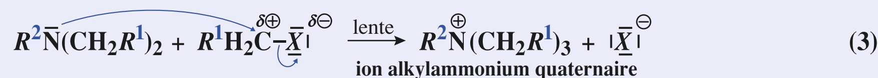


• L'ion alkylammonium tertiaire peut réagir avec l'une ou l'autre des deux amines présentes dans le milieu :





• Alors que les réactions (1) et (2) ont lieu, l'amine tertiaire réagit à son tour et conduit à l'ion ammonium quaternaire :



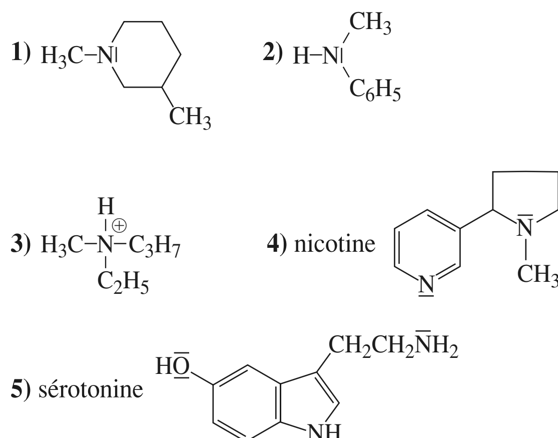
La réaction conduit à un mélange de produits. L'ammoniac ou l'amine mise en excès limite la polyalkylation. L'halogénoalcane mis en excès conduit au sel d'ammonium quaternaire, qui peut alors être utilisé comme catalyseur de transfert de phase.

Exercices

Applications directes du cours

1 Chiralité

Indiquer si les composés suivants possèdent des configurations chirales et si celles-ci sont séparables à température ambiante :



2 Séparation des constituants d'un mélange

Il s'agit de séparer les constituants d'une solution dans l'éthoxyéthane : le toluène $C_6H_5CH_3$, l'aniline $C_6H_5NH_2$ et l'acide benzoïque C_6H_5COOH.

On dispose pour cela d'une solution d'hydroxyde de sodium à 5 %, d'acide chlorhydrique à $2\ mol.L^{-1}$, de sulfate de magnésium anhydre et de tout montage nécessaire utilisé au laboratoire.

Proposer un protocole opératoire permettant d'obtenir les trois composés purs.

Données concernant les produits :

pK_A à 25 °C : aniline : 4,63 ; acide benzoïque : 4,19.

	éthoxy-éthane	**toluène**	**aniline**	**acide benzoïque**
solubilité dans l'eau	insoluble	insoluble	faible	faible
T_{fus} sous 1,013 bar	- 116,2 °C	– 95 °C	– 6,3 °C	122,4 °C
$T_{éb}$ sous 1,013 bar	34,5 °C	110,6 °C	184 °C (68,3 °C sous 10 mmHg)	–

3 Réactions des amines

Compléter les schémas de réaction suivants en donnant le produit (ou les produits) obtenu(s) :


1) *sec*-butylamine + $CH_3–CH_2MgBr \longrightarrow \cdots$

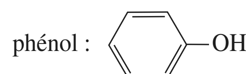

2) $CH_3–NH_2 + CH_3CH_2I$ en excès $\longrightarrow \cdots$

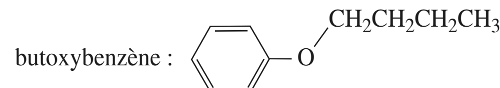

3) $(CH_3)_3N + H^{\oplus} + Cl^{\ominus} \longrightarrow \cdots$

4 Catalyse par transfert de phase

La synthèse de Williamson d'un éther de phénol, le butoxybenzène, est réalisée selon le protocole suivant : 12 g de phénol, 7 g d'hydroxyde de sodium, 10 mL de 1-bromobutane, 25 mL d'eau et 1 g de chlorure de benzyltributylmmonium sont portés à reflux sous vive agitation pendant 50 minutes.

Après refroidissement du mélange réactionnel, puis décantation, la phase organique est lavée avec une solution d'hydroxyde de sodium à 5 % (pourcentage massique), puis à l'eau. Un séchage sur sulfate de magnésium est réalisé et le butoxybenzène récupéré.





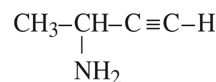
1 • Le phénol réagit selon une réaction acido-basique avec l'hydroxyde de sodium. Donner l'équation de cette réaction.

2 • Donner l'équation de la réaction conduisant au butoxybenzène et proposer un mécanisme interprétant sa formation.

3 • Sachant que le 1-bromobutane n'est pas soluble dans l'eau, expliquer le qualificatif « catalyseur par transfert de phase » attribué au chlorure de benzyltributylmmonium.

5 Résolution d'un mélange racémique

Le but de ce problème est de montrer qu'il est possible de séparer les deux énantiomères de la but-3-yne-2-amine ***A*** :



1 • Deux énantiomères sont-ils séparables par distillation ? par chromatographie sur colonne de silice ?

2 • Représenter l'acide (2*R*, 3*R*)-tartrique (ou acide 2,3-dihydroxybutanedioïque) ***B*** dextrogyre. Cette molécule admet-elle un énantiomère ? Si oui, le représenter.

3 • Il existe un troisième stéréoisomère de l'acide tartrique. Le dessiner. Que dire de son activité optique ?

4 • On fait réagir le mélange racémique de *A* avec un équivalent de l'acide (+)-tartrique *B*. Dans ces conditions, l'acide ne réagit que par une seule fonction. On forme deux sels différents qu'on représentera.
Est-il *a priori* pensable qu'un seul des deux sels cristallise ? Pourquoi ?

5 • Le sel dérivé de l'amine de configuration *R* cristallise spontanément et a pour pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]^D = +22{,}4°$. L'autre sel, resté en solution, a un pouvoir rotatoire spécifique de $-24{,}1°$.
Quel commentaire inspire la comparaison de ces deux valeurs ?

6 • Le sel cristallisé est traité par une solution aqueuse de carbonate de potassium K_2CO_3.
Montrer que ce traitement permet de récupérer l'amine de configuration *R* qu'on représentera.

7 • Qu'obtient-on par traitement des eaux mères par une solution aqueuse de K_2CO_3 ?

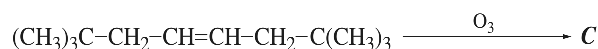
(*D'après Concours E.N.S.*)

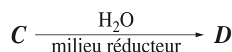
6 Obtention d'un amide

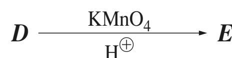
On considère la suite de réactions :















1 • Identifier les composés de *A* à *G*. **SOS**
Le passage *F* ⟶ *G* est une réaction de condensation avec élimination d'une molécule d'eau.

2 • Donner les mécanismes de formation de *A* et *B*.

3 • Pourquoi le passage *C* ⟶ *D* nécessite-t-il un milieu réducteur ? Lequel est-il ?

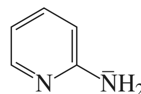
4 • Comment passer directement de *C* à *E* ?

SOS : • *La réaction* ***E*** *+* ***B*** ⟶ ***F*** *est une réaction acido-basique.*
• ***G*** *est un amide présentant le groupe* $-\underset{\underset{\overline{O}}{\|}}{C}-\overline{N}-$.

Utilisation des acquis

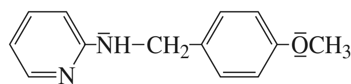
7 * Synthèse de la mépyramine

1 • L'action de la 2-aminopyridine :



sur le 4-méthoxybenzaldéhyde conduit à *A* par une réaction analogue à celle de la 2,4-DNPH (2,4-dinitrophénylhydrazine) sur un composé carbonylé.
Donner l'équation de la réaction conduisant à *A* sachant qu'il se forme également de l'eau.

2 • L'action du dihydrogène sur *A* en présence de platine (catalyse hétérogène) conduit à *B* :



Donner l'équation de cette réaction.

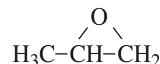
3 • L'action de la diméthylamine sur l'époxyéthane conduit au composé *C* de formule brute $C_4H_{11}NO$.
L'action de l'acide chlorhydrique sur *C* conduit, après retour en milieu légèrement basique, à *D*.
Donner la structure de *C* et préciser le mécanisme de son obtention, ainsi que celui conduisant à *D*. **SOS**

4 • L'action de *B* sur *D* conduit, après retour en milieu légèrement basique, à la mépyramine.
Donner la formule de la mépyramine. **SOS**

SOS : • *L'action de l'acide chlorhydrique permet de passer de R*–OH *à R*–Cl (*cf. chap.* 14).
• **4 •** ***B*** *réagit par l'atome d'azote n'appartenant pas au cycle.*

8 ** Obtention de la méthadone

L'oxydation douce du propène conduit à *A* :



1 • Donner la formule du composé *B* obtenu par réaction entre le 2-chloropropan-1-ol et la diméthylamine $(CH_3)_2NH$.

2 • Montrer que ce composé *B* peut aussi être formé à partir de *A* sous l'action de la diméthylamine par un mécanisme qu'on proposera. Quelle propriété de l'amine est mise en jeu dans cette réaction ? La formation de *B* par cette méthode s'accompagne de la formation d'un autre isomère *C*. Quel sera l'isomère prépondérant : *B* ou *C* ? Justifier la réponse.

3 • *B* est traité par le chlorure de thionyle $SOCl_2$. On obtient le composé *D* ($C_5H_{12}ClN$) dont on donnera la structure.

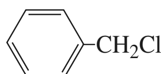
4 • La réaction entre le dérivé $(C_6H_5)_2\overset{\ominus}{\overline{C}}-C\equiv N$, $Na^{\oplus}$ et *D*, fournit une substance *E* ($C_{19}H_{22}N_2$). Le bromure d'éthylmagnésium réagit sur la fonction nitrile de *E*. Après hydrolyse en milieu tamponné non acide, il se forme *F* qu'on chauffe en milieu acide aqueux. On neutralise et on isole un produit *G* ($C_{21}H_{27}NO$), appelé méthadone, qui est utilisé comme anesthésique.
Donner les formules des composés *E*, *F* et *G*.

SOS : *L'action de* $SOCl_2$ *permet aussi de passer de* ROH *à* RCl *(cf. chap.* 14*).*

9 ** Synthèse de l'éthoheptazine

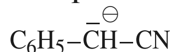
On se propose de synthétiser une molécule dont les propriétés analgésiques sont utilisées en médecine.

1 • Remarques concernant la préparation du produit de départ :
Le toluène (ou méthylbenzène) irradié par des rayonnements U.V., sous un courant de chlore gazeux, conduit à chaud à un composé *A* :



Le composé *A* est chauffé au bain-marie, en présence d'une solution aqueuse de cyanure de potassium, pendant 4 heures. Après refroidissement et filtration d'un dérivé minéral *X*, on peut isoler un composé *B* (C_8H_7N).
Écrire l'équation de la réaction chimique.
Donner les formules développées de *B* et de *X* .
Préciser le mécanisme de la réaction : *A* ⟶ *B* .

2 • a. *B* est d'abord chauffé dans le toluène pendant 3 heures à 40 °C environ en présence d'amidure de sodium, $NaNH_2$, pour conduire à un anion B_1 intermédiaire :



auquel on ajoute ensuite, à – 20 °C pendant 1 heure, le dérivé C_1 de formule : $Br-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$; le mélange réactionnel est ensuite agité durant 12 heures à température ambiante. On peut alors isoler un produit *D* ($C_{12}H_{16}N_2$).

Donner le nom de C_1.
Proposer une explication justifiant la stabilité particulière de l'anion intermédiaire B_1 .
Donner la formule développée de *D* ; préciser le mécanisme réactionnel correspondant au passage de B_1 à *D* ; justifier la réponse.

b. *D* est traité à nouveau par l'amidure de sodium pour donner un anion D_1 analogue à celui décrit pour B_1 ; puis, au mélange réactionnel, est ajouté du 1-bromo-3-chloropropane. On isole alors maintenant un produit *E* ($C_{15}H_{21}N_2Cl$).
Donner la formule développée de D_1 .
Écrire l'équation de la réaction chimique correspondant au passage de D_1 à *E* . Quel mécanisme interprète le passage de D_1 à *E* ? Justifier la régiosélectivité d'attaque de D_1 sur le 1-bromo-3-chloropropane.
c) *E* est chauffé 16 heures à 100 °C (dans du nitrobenzène) pour conduire à un composé intermédiaire *F* ionisé ($C_{15}H_{21}N_2^{\oplus}$, $Cl^{\ominus}$), puis le mélange réactionnel est chauffé à 225 °C (dans du dodécanol) pendant 2 heures, ce qui libère du chlorométhane et permet d'isoler *G* ($C_{14}H_{18}N_2$).
Donner les formules développées de *F* et de *G*. **SOS**
Indiquer avec soin les mécanismes réactionnels interprétant les passages de *E* à *F* et de *F* à *G*.

3 • a. *G* est chauffé (3 heures à 120 °C) en présence d'une solution d'acide sulfurique concentré pour conduire à *H*, acide carboxylique ($C_{14}H_{19}NO_2$) par hydrolyse de la fonction nitrile. Donner la formule de *H* .
b. Le mélange précédent est à nouveau chauffé durant 16 heures environ en présence d'un excès d'éthanol ; cela conduit à isoler l'éthoheptazine *J* cherchée.
Donner la formule développée de *J*.
À quelle réaction correspond le passage de *H* à *J* ?

SOS : *Le passage de* **E** *à* **F** *correspond à une cyclisation.*

14 Composés à liaison simple carbone-oxygène

OBJECTIFS

- Connaître la synthèse de Williamson des éthers-oxydes *R*–O–*R'*.
- Connaître les réactions de passage d'un alcool *R*–OH à un dérivé halogéné *R*–*X* par action d'un hydracide halogéné (avec mécanisme) ou d'un dérivé d'hydracide.
- Connaître les modes de déshydratation en milieu acide des alcools, intramoléculaire en dérivé éthylénique (avec mécanismes) ou intermoléculaire en éther-oxyde.

PRÉREQUIS

- Classe d'un atome de carbone tétragonal (*cf. chap.* 12, § 1.2.).
- Réactions des dérivés halogénés, composés à liaison carbone-halogène (*cf. chap.* 12).
- Définition d'un réactif nucléophile ou électrophile, d'un acide et d'une base (selon Brønsted et selon Lewis) (*cf. chap.* 7, § 2.2.1.).
- Mécanismes S_N2, S_N1, E2 et E1 (*cf. chap.* 12).
- Stéréochimie (*cf. chap.* 6).

INTRODUCTION

Les ***alcools****, de formule* **R–O–H**, *les phénols* **Ar–OH** *et les* ***éthers-oxydes****, de formule* **R–O–R** *(où R est un groupe alkyle ou, plus généralement, un groupe hydrocarboné et Ar un groupe aryle), sont les composés les plus simples possédant dans leur structure une liaison simple entre un atome de carbone et un atome d'oxygène.*

Des alcools (éthanol principalement, butanol, ...) résultent de la fermentation de jus sucrés (jus de raisin, jus de betterave).

Le méthanol a été obtenu par distillation sèche du bois. De nombreux alcools sont des constituants d'essences végétales.

Le groupe hydroxyle OH *est présent dans la structure des sucres (exemple : le glucose (cf. doc. 1)).*

Les alcools sont utilisés comme solvants ou comme réactifs en synthèse. Les éthers-oxydes, exceptés les époxydes (cf. doc. 7), sont très peu réactifs et sont le plus souvent utilisés comme solvants.

menthol		essence de menthe
linalol		essence de lavande
géraniol		essence de rose
citronellol		essence de rose, de géranium
rétinol (vitamine A, intervient dans le mécanisme de la vision)		
glucose		

Doc. 1 Composés oxygénés naturels.

1 Composés à liaison simple carbone-oxygène

Une liaison simple entre un atome de carbone et un atome d'oxygène se rencontre, entre autres, dans la structure d'un alcool ou d'un phénol et dans celle d'un éther-oxyde.

1.1 • Alcools et phénols

Dans un alcool ou un phénol, l'atome d'oxygène est lié à un atome d'hydrogène et forme le groupe **hydroxyle O–H**.

1.1.1. Alcools

Définition

Dans un **alcool**, le groupe hydroxyle O–H est lié à un atome de **carbone tétragonal** lié lui-même à des atomes de carbone ou d'hydrogène.

La structure d'un **alcanol** (ou alcool aliphatique saturé, de formule brute $C_nH_{2n+1}OH$ ou $C_nH_{2n+2}O$) dérive de celle d'un alcane par remplacement d'un atome d'hydrogène par un groupe hydroxyle O–H. L'éthanol $H_3C{-}CH_2{-}OH$ est un exemple d'alcool.

La nomenclature des alcools est rappelée en *annexe* 6. Quelques noms d'alcools et d'anions alcoolate sont donnés dans le *document* 2.

alcool			ion alcoolate		
formule	**nom substitutif**	**nom radicofonctionnel**	**formule**	**nom substitutif**	**nom déduit du nom radicofonctionnel de l'alcool**
$H_3C{-}CH_2{-}OH$	éthanol	alcool éthylique	$H_3C{-}CH_2O^{\ominus}$	ion éthanolate	ion éthylate
$H_3C{-}CHOH{-}CH_3$	propan-2-ol	alcool *iso*propylique	$(CH_3)_2CHO^{\ominus}$	ion propan-2-olate	ion *iso*propylate
$(CH_3)_3C{-}OH$	2-méthylpropan-2-ol	alcool *tert*-butylique	$(CH_3)_3CO^{\ominus}$	ion 2-méthylpropan-2-olate	ion *tert*-butylate

Doc. 2 Nom de quelques alcools et anions alcoolate. La nomenclature radicofonctionnelle est peu utilisée, mais l'adjectif « éthylate » provenant du nom « alcool éthylique » est quelquefois rencontré.

Classe d'un alcool

La définition donnée pour les dérivés halogénés (*cf. chap.* 12, § 1.2.) est applicable aux alcools. La classe d'un alcool est rappelée dans le *document* 3.

Le méthanol $H_3C{-}OH$ est classé à part ou regroupé avec les alcools primaires.

un atome de carbone tétragonal établissant 4 liaisons covalentes est dit :	**notation usuelle**	**s'il est lié à :**	**alcool**
primaire	I	1 seul autre atome de carbone	$R{-}CH_2{-}OH$ primaire
secondaire	II	2 autres atomes de carbone	$R_2CH{-}OH$ ou $RR'CH{-}OH$ secondaire
tertiaire	III	3 autres atomes de carbone	$R_3C{-}OH$, ou $RR'R''C{-}OH$ tertiaire

Doc. 3 Classe d'un alcool.

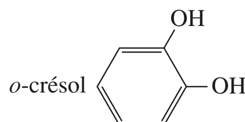
fonction	formule	atome de carbone lié au groupe OH
alcool	$R{-}OH$	tétragonal
phénol	$Ar{-}OH$	trigonal

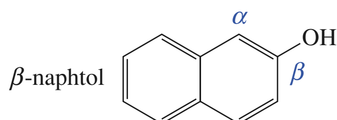
Doc. 4 Alcools et phénols.

1.1.2. Phénols

Dans **un phénol**, le groupe hydroxyle $O{-}H$ est lié à un atome de **carbone trigonal** appartenant à un cycle aromatique, tel que le cycle benzénique. **Le phénol**, $C_6H_5{-}OH$, –OH, noté aussi $Ph{-}OH$ (Ph est le groupe **phényle**), est le plus simple des phénols ; son nom est utilisé pour désigner aussi la famille des phénols. Un phénol est noté $Ar{-}OH$, où Ar (groupe aryle) représente un groupe hydrocarboné dont l'atome de carbone terminal est trigonal et appartient à un cycle aromatique (*doc.* 4).

Autres phénols :





Remarque

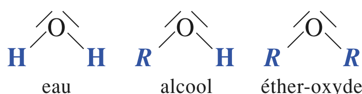
D'autres composés possèdent une liaison simple carbone-oxygène, tels que les acides carboxyliques, les esters, ... Ils ne sont pas traités dans ce chapitre.

Dans le groupe carboxyle $-C{\overset{\displaystyle =O}{\underset{\displaystyle \diagdown OH}{}}}$ d'un acide carboxylique, comme l'acide éthanoïque $H_3C{-}C{\overset{\displaystyle =O}{\underset{\displaystyle \diagdown OH}{}}}$, l'atome de carbone trigonal porteur du groupe hydroxyle O–H est également lié, par une double liaison, à un atome d'oxygène. Les propriétés du groupe hydroxyle sont si fortement modifiées par la proximité du groupe carbonyle $C{=}O$ que les corps présentant ce groupe ne sont pas considérés comme des alcools.

1.2 • Les éthers-oxydes

Dans la structure d'un **éther-oxyde**, l'atome d'oxygène est lié à deux atomes de carbone, ces atomes n'étant eux-mêmes liés qu'à des atomes de carbone ou d'hydrogène. Ces composés sont parfois appelés simplement *éthers*.

À **partir de la structure de l'eau H–O–H**, un alcool résulte de la substitution d'un atome d'hydrogène par un groupe hydrocarboné, un éther-oxyde de la substitution des deux atomes d'hydrogène par des groupes hydrocarbonés.



1.2.1. Éthers-oxydes non cycliques

Les atomes de carbone liés à l'atome d'oxygène peuvent être ceux de groupes alkyles R : l'éther-oxyde $R{-}O{-}R'$ est un **alkoxyalcane**.

Exemple : Le méthoxyéthane $H_3C{-}O{-}CH_2{-}CH_3$.

Un alkoxyalcane est isomère de constitution des alcanols ayant le même nombre d'atomes de carbone (même formule brute $C_pH_{2p+2}O$).

L'éther-oxyde est aromatique lorsque l'un des groupes carbonés liés à l'atome d'oxygène est un groupe aryle Ar. L'anisole $C_6H_5{-}O{-}CH_3$ est un exemple d'éther-oxyde aromatique.

Un éther-oxyde $R{-}O{-}R'$ est dit *symétrique* si R est identique à R' ; il est dit *mixte* ou *dissymétrique* dans le cas contraire.

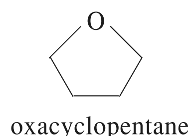
Lorsqu'une molécule contient plusieurs fonctions éther-oxyde, elle est appelée *polyéther*.

Exemples de polyéthers : $H_3C{-}O{-}CH_2{-}CH_2{-}O{-}CH_3$ est le 1,2-diméthoxyéthane, $H_3C{-}O{-}CH_2{-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}CH_2{-}O{-}CH_3$, le diglyme.

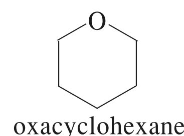
1.2.2. Éthers-oxydes cycliques

Dans un **éther-oxyde cyclique**, l'atome d'oxygène fait partie du cycle.

Exemples :

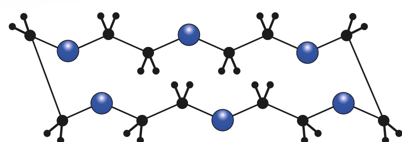


oxacyclopentane



oxacyclohexane

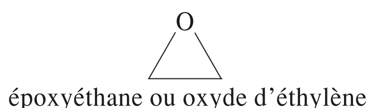
Une substance dont la structure est constituée d'un cycle comprenant deux atomes de carbone et un atome d'oxygène est appelée **époxyde**.



groupe méthylène CH_2
oxygène

Doc. 5 Conformation en couronne de l'éther-18-couronne-6.

Exemple :



époxyéthane ou oxyde d'éthylène

Certains éthers cycliques contenant plusieurs fonctions éther-oxyde présentent un très grand pouvoir de solvatation spécifique pour des cations. Ceux qui dérivent de l'éthane-1,2-diol et qui ont pour motif $-CH_2-CH_2-O-$ sont appelés *éthers-couronnes* parce que leur molécule adopte, à l'état cristallin et vraisemblablement aussi en solution, une conformation ressemblant à une couronne (*doc.* 5). Leur préparation a été décrite en 1967 par J.C. Pedersen (*doc.* 6).

L'éther-18-couronne-6 est un exemple de ceux que J.C. Pedersen a préparés. Les nombres 18 et 6 indiquent respectivement le nombre total d'atomes du cycle et le nombre d'atomes d'oxygène présents dans le cycle.

La nomenclature des éthers-oxydes est indiquée au *document* 7.

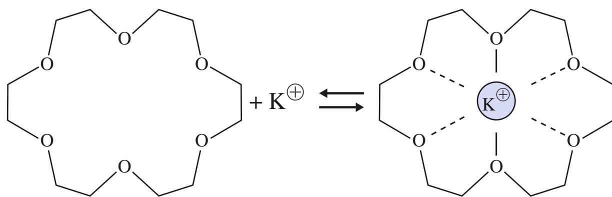
Formation de complexes avec certains cations métalliques

Un éther-oxyde simple $R-O-R$ ne forme avec un cation métallique qu'un complexe en général peu stable, correspondant à la réaction d'équation :



$$R-O-R + M^+ \rightleftharpoons R_2O^{\oplus}M \quad (cf.\ chap.\ 17).$$

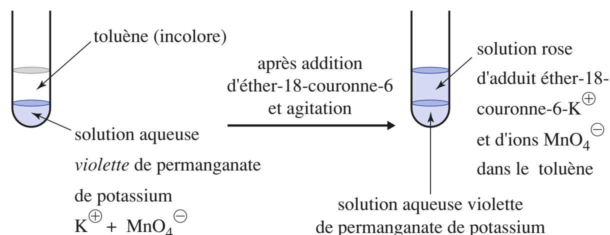
Un cation métallique peut être fixé très fortement (complexé) dans l'espace libre en forme de **cavité** au centre de l'éther-couronne grâce aux interactions des doublets libres portés par les atomes d'oxygène. Le complexe n'est stable que si la dimension du cation est compatible avec celle de cet espace libre. C'est le cas du cation potassium $K^{\oplus}$ de rayon 133 pm pour la cavité de l'éther-18-couronne-6 (de diamètre de 260 à 320 pm). Un cation trop petit est moins bien tenu, un cation trop gros ne rentre pas. Un éther-couronne peut donc sélectivement fixer un cation d'un mélange et l'en extraire.



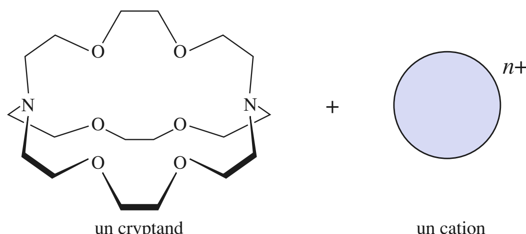
éther - 18 couronne - 6

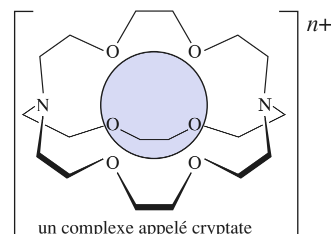
Propriétés liées à la formation de tels complexes

Le permanganate de potassium $KMnO_4$, solide ionique, n'est pas soluble dans un solvant non polaire comme le toluène. Une solution à 0,05 mol.L^{-1} de permanganate de potassium dans le toluène peut être préparée en présence d'éther-18-couronne-6.
Les parties hydrocarbonées de l'éther-18-couronne-6 permettent le mélange du toluène et du complexe avec l'ion $K^{\oplus}$, entraînant l'ion permanganate. Celui-ci, très peu solvaté dans ce solvant, y est donc particulièrement oxydant.



Des polyéthers polycycliques, appelés **cryptands** (du grec *kryptos*, caché), ont été préparés.
Ils montrent une sélectivité remarquable vis-à-vis de cations métalliques pour former des complexes appelés **cryptates** :





Doc. 6 Propriétés des éthers-couronnes et applications.

Éthers-oxydes non cycliques

La nomenclature officielle (recommandée par l'U.I.C.P.A.) peut être substitutive (à privilégier) ou radicofonctionnelle (encore répandue dans le cas des éthers-oxydes).

En nomenclature substitutive, le groupe *R* principal (souvent celui qui a la chaîne carbonée la plus longue ; l'un des groupes d'un éther-oxyde symétrique) est nommé comme un hydrocarbure substitué par le groupe *R′*O– dont le nom est indiqué en préfixe. Le nom du groupe *R′*O– est formé en ajoutant « oxy » au nom du préfixe substitutif désignant le groupe *R′*. Si *R′*H est un alcane, le groupe *R′*O est ainsi appelé **alkyloxy**. Certains noms de groupes *R′*O sont contractés en **alkoxy** : méthoxy, éthoxy, propoxy, butoxy, phénoxy ; mais pas hexyloxy.

En nomenclature radicofonctionnelle, un éther-oxyde est nommé comme oxyde des deux groupes *R* et *R′* nommés dans l'ordre alphabétique ou oxyde de dialkyle si les deux groupes alkyles sont identiques. Des exemples sont donnés dans le *tableau* ci-contre.

structure de l'éther-oxyde	nom substitutif	nom radico-fonctionnel	nom trivial
$H_3C–O–CH_2–CH_3$	méthoxy-éthane	oxyde d'éthyle et de méthyle	
$(CH_3CH_2)_2O$	éthoxy-éthane	oxyde de diéthyle	éther (« ordinaire »)
$H_3C–O–CH(CH_3)_2$	2-méthoxy-propane	oxyde d'*iso*-propyle et de méthyle	
O	méthoxy-benzène	oxyde de méthyle et de phényle	anisole

Éthers-oxydes cycliques

Plusieurs modes de nomenclature sont employés.

La nomenclature par remplacement consiste, à partir du nom du cyclane, à indiquer par le préfixe *oxa* les atomes d'oxygène remplaçant les atomes de carbone. Une nomenclature systématique utilise le préfixe *ox(a)* pour indiquer la présence d'un atome d'oxygène et une terminaison indiquant la grandeur du cycle.

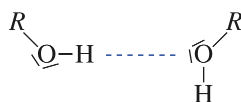
Une nomenclature additive part du nom trivial de l'hétérocycle insaturé et indique par le préfixe *hydro* les atomes d'hydrogène ajoutés.

Une autre nomenclature pour les cycles à deux atomes de carbone et un d'oxygène consiste à considérer la substance comme un époxyde. Oxyde d'éthylène, de propène, de styrène sont des noms radicofonctionnels qui ont été utilisés.

nombre d'atomes du cycle saturé comportant l'oxygène	3	4	5	6
terminaison	irane	étane	olane	ane

structure topologique de l'éther-oxyde cyclique	nom par remplacement	nom systématique	nom trivial (ou additif) et symbole
O	oxacyclopropane	oxirane	oxyde d'éthylène
O	oxacyclopentane	oxolane	tétrahydrofurane (THF)
O	oxacyclohexane	oxane	tétrahydropyrane (THP)
O O	1,4-dioxacyclohexane	1,4-dioxane	

Doc. 7 Nomenclature des éthers-oxydes.



Doc. 9 Liaisons hydrogène entre molécules d'alcool (cf. chap. 11).
Il s'agit d'une interaction entre l'atome d'hydrogène lié à l'atome d'oxygène d'une molécule et l'un des doublets libres portés par l'atome d'oxygène d'une autre molécule. La différence d'électronégativité entre l'atome d'oxygène et celui d'hydrogène rend la liaison O–H polaire $O^{\delta\ominus}–H^{\delta\oplus}$.

1.3 • Caractéristiques physiques des alcools et des éthers-oxydes

1.3.1. État physique

Dans les conditions ordinaires (*doc.* 8), les éthers-oxydes sont, pour la plupart, des liquides assez volatils ; les alcools sont liquides jusqu'aux alcools en C_{10} , sauf le 2-méthylpropan-2-ol, (aucun alcool n'est gazeux) solides au-delà. À masse molaire et à chaîne carbonée semblables, les températures d'ébullition des éthers-oxydes sont voisines de celles des alcanes, mais très inférieures à celles des alcools. Des interactions attractives par liaisons hydrogène entre molécules d'alcool, qui ne peuvent pas exister entre molécules d'éthers-oxydes, expliquent qu'il faille des températures plus élevées pour vaporiser un alcool que pour vaporiser un éther-oxyde (*doc.* 9 *et cf. chap.* 11).

Remarque

Les comparaisons doivent être faites à masse molaire voisine et pour des structures analogues.

alcool ou phénol					éther-oxyde				
formule	**nom**	T_{fus} (°C)	$T_{éb}$ (°C, 1 atm)	**solubilité (g/100 mL H_2O)**	**formule**	**nom**	T_{fus} (°C)	$T_{éb}$ (°C, 1 atm)	**solubilité (g/100 mL H_2O)**
$H_3C–OH$	méthanol	– 94	65	∞					
H_3CCH_2OH	éthanol	– 117	78	∞	$H_3C–O–CH_3$	méthoxyméthane	– 138	– 24	très soluble
$H_3CCH_2CH_2OH$	propan-1-ol	– 127	97	∞	$H_3C–O–CH_2CH_3$	méthoxyéthane		7,6	soluble
$H_3CCHOHCH_3$	propan-2-ol	– 90	82	∞					
$H_3C(CH_2)_2CH_2OH$	butan-1-ol	– 90	117	9					
$H_3CCHOHCH_2CH_3$	butan-2-ol	– 115	100	12,5	$(H_3CCH_2)_2O$	éthoxyéthane	– 116	34,6	7,5
$(H_3C)_2CHCH_2OH$	2-méthylpropan-1-ol	– 108	105	10					
$(H_3C)_2COHCH_3$	2-méthylpropan-2-ol	26	83	∞					
$H_3C(CH_2)_4CH_2OH$	hexan-1-ol	– 52	157	0,6	$(H_3CCH_2CH_2)_2O$	1-propoxypropane	– 122	90	un peu soluble
$H_3C(CH_2)_{10}CH_2OH$	dodécan-1-ol	26	259	non					
–OH	cyclohexanol	25	161	3,6	O	oxirane	– 111,7	10,7	∞
–OH	cyclopentanol		139	un peu soluble	O	tétrahydrofurane	– 108,5	65	∞
Ph–OH	phénol	42	181	9,3	O O	1,4-dioxane	11,8	101,4	∞

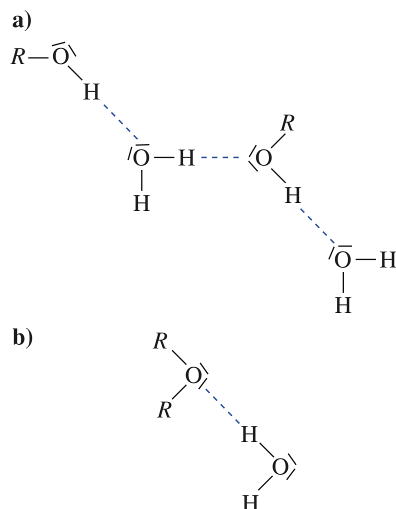
Doc. 8 Données physiques relatives aux alcools, au phénol et aux éthers-oxydes.

1.3.2. Miscibilité ; usage comme solvants

■ Les alcools ont une grande solubilité dans l'eau (*doc.* 8) jusqu'à quatre atomes de carbone, très faible au-delà de douze atomes de carbone. La solubilité décroît quand l'influence de la chaîne carbonée *hydrophobe*(*) de l'alcool masque celle du groupe hydroxyle *hydrophile*(**), permettant une interaction avec les molécules d'eau par liaison hydrogène (*doc.* 10).

(*) Hydrophobe : qui n'aime pas l'eau.

(**) Hydrophile : qui a une affinité pour l'eau.



Doc. 10 Interactions par liaison hydrogène :
a) entre molécules d'alcool et molécules d'eau ;
b) entre molécules d'éther-oxyde et molécules d'eau.

■ Les propriétés de solubilité des éthers-oxydes dans l'eau sont semblables à celles des alcools (*doc*. 10) du fait d'interactions par liaisons hydrogène entre molécules d'eau et molécules d'éther-oxyde, alors que les alcanes ne sont pas miscibles à l'eau. Les alcools et les éthers-oxydes sont aussi miscibles à de nombreux solvants organiques. Des alcools peu solubles dans l'eau peuvent être extraits à l'éther (éthoxyéthane).

Les alcools et les éthers-oxydes constituent, du fait de leur miscibilité avec beaucoup de produits organiques, des solvants souvent employés.

1.3.3. Caractéristiques spectroscopiques des alcools et de leurs dérivés en infrarouge

La spectroscopie d'absorption en infrarouge est présentée à l'annexe 9.

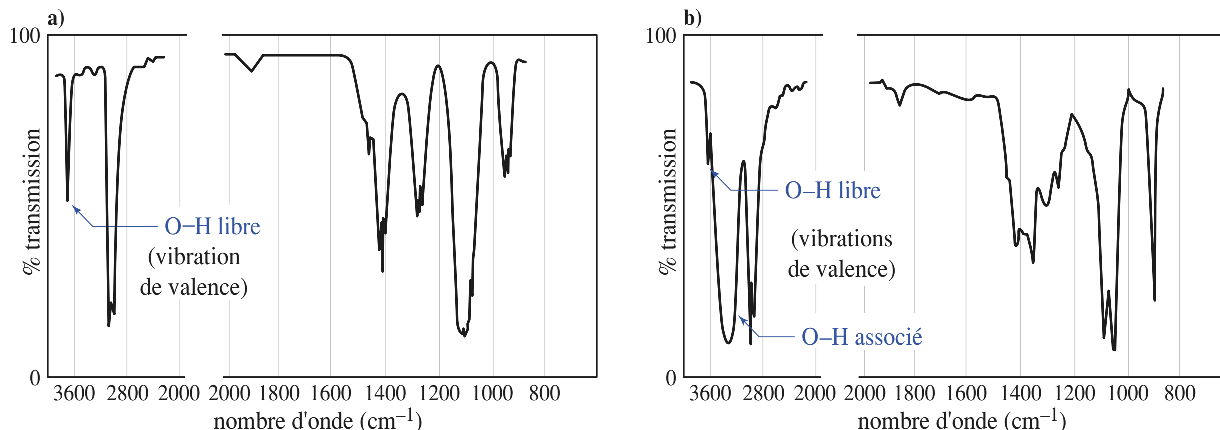
Les alcools présentent une bande d'absorption caractéristique qui correspond à l'absorption due à la vibration de valence de la liaison O–H des groupes hydroxyle, de 3 000 à 3 670 cm^{-1} ; cette absorption est fortement influencée par la formation de liaisons hydrogène.

• En phase gazeuse ou en solution très diluée dans des solvants non polaires, où il n'existe pratiquement pas de liaisons hydrogène, la bande d'absorption est forte, fine, **de 3 580 à 3 670 cm^{-1},** correspondant à la liaison **O–H « libre ».**

• En solution moins diluée ou dans des solvants polaires, il apparaît une bande forte et large, **vers 3 350 cm^{-1}, de 3 200 à 3 400 cm^{-1}**. Le déplacement vers les nombres d'onde plus faibles s'explique par l'affaiblissement de la liaison de la liaison O–H du fait des liaisons hydrogène. Cette absorption est attribuée à la **liaison O–H dite « associée ».**

Le nombre d'onde de la bande « associée » permet en outre de mesurer la force de la liaison hydrogène.

Ces observations sont soulignées par les spectres I.R. de l'éthanol (CH_3CH_2OH) en phase gazeuse (*doc*. 11 a) et en solution à 10 % dans le tétrachlorure de carbone CCl_4 (*doc*. 11 b).
La bande fine de la liaison O–H « libre » à 3 670 cm^{-1} dans le spectre de l'éthanol en phase gazeuse devient à peine visible vers 3 640 cm^{-1} dans celui de l'éthanol en solution ; dans ce deuxième cas, on observe un bande « associée » large et intense vers 3 350 cm^{-1}.



Doc. 11 **a)** Spectre I.R. de l'éthanol (CH_3CH_2OH) en phase vapeur.
b) Spectre I.R. de l'éthanol en solution à 10 % dans CCl_4.

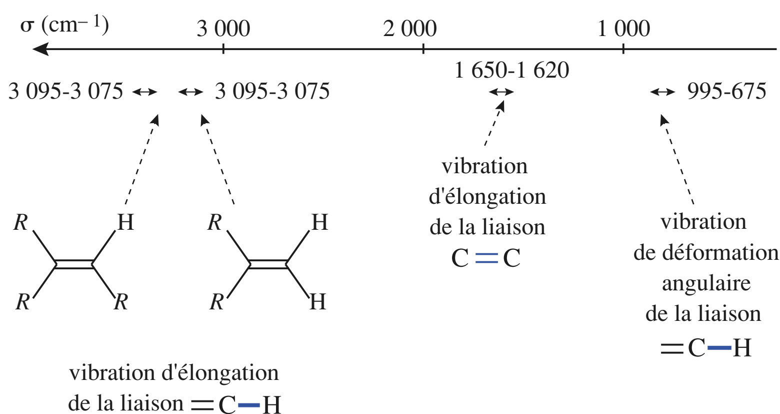
■ La **liaison simple C–O**, présente dans les *esters*, les *époxydes*, les *éthers-oxydes* et les *alcools*, donne une bande fine entre 1 000 cm^{-1} et 1 300 cm^{-1}, difficilement identifiable avec certitude, et donc non caractéristique.

■ Les alcools conduisent à des *dérivés éthyléniques* par réaction de déshydratation (*cf.* § 5) ; la spectroscopie I.R. permet de suivre cette transformation.

• L'absorption I.R. correspondant à l'élongation de la **liaison C=C** (vibration de valence) se situe **entre 1 620 et 1 680 cm^{-1}**. Elle est en général peu intense et assez peu observable.

• Lorsque des atomes d'hydrogène sont liés aux atomes de carbone de la double liaison, l'absorption due à la vibration d'élongation de **la liaison C–H** correspondante est intense **vers 3 010 à 3 095 cm^{-1}**.

Des absorptions pour des déformations angulaires de ces mêmes liaisons sont observées entre 375 et 995 cm^{-1} (*doc*. 12).



Doc. 12 Absorption I.R. des dérivés éthyléniques.

1.3.4. Toxicité. Danger

■ Les alcools sont toxiques. L'ingestion de méthanol peut provoquer la cécité et la mort. L'**alcool à brûler** est de l'éthanol dénaturé par addition de méthanol et d'acétone. Le mélange ainsi formé ne permet pas de séparer l'éthanol par distillation. Les effets néfastes de l'éthanol sur l'organisme sont bien connus.

■ L'éthoxyéthane Et_2O est peu toxique, ses propriétés anesthésiques ont été utilisées en médecine ; il peut entraîner des troubles du système nerveux central. Le tétrahydrofurane (THF) est un narcotique puissant et un irritant des muqueuses. Le 1,4-dioxane est un irritant des muqueuses du nez, des yeux et de la muqueuse pulmonaire ; il peut atteindre le foie, le système digestif et les reins.

■ Les alcools et, surtout, les éthers-oxydes sont inflammables(*). Les risques sont liés à leur volatilité (*doc*. 8 *et* 13).

(*) L'indice d'inflammabilité d'un liquide se mesure par la *température d'éclair* (souvent appelée *point d'éclair*), température la plus basse à laquelle ce liquide émet suffisamment de vapeurs pour former avec l'air un mélange inflammable au contact d'une flamme ou d'une étincelle.

	$T_{éb}$ (°C) sous 1 atm	$T_{éclair}$ (°C)
méthanol	65	10
éthanol	78	12
cyclohexane	80,7	– 20
éthoxyéthane	34,6	– 45
tétrahydrofurane	65	– 24

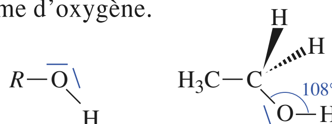
Doc. 13 Températures d'éclair de quelques liquides. ▶

2 Relation structure-réactivité ; réactivité acido-basique et nucléophile

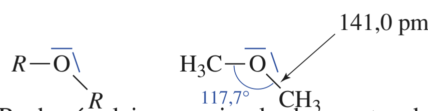
1.2 • Structure

Liaisons

Le schéma de Lewis d'une molécule d'alcool R–OH met en évidence une liaison covalente simple C–O, une liaison covalente simple O–H et deux doublets libres sur l'atome d'oxygène.



Le schéma de Lewis d'une molécule d'éther-oxyde R–O–R met en évidence deux liaisons covalentes simples C–O et deux doublets libres sur l'atome d'oxygène :



La méthode V.S.E.P.R. de répulsion maximale des quatre doublets (deux de valence et deux libres) autour de l'atome d'oxygène explique la disposition tétragonale de ces quatre doublets, ce qui correspond à une structure coudée des liaisons autour de l'atome d'oxygène.

Les énergies de liaison C–O et O–H sont élevées, en accord avec des liaisons covalentes simples (*cf. chap*. 12, *doc*. 5).

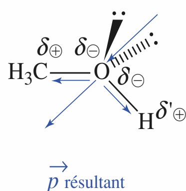
Polarité

Une molécule d'alcool ou d'éther-oxyde est polaire (*doc*. 14).

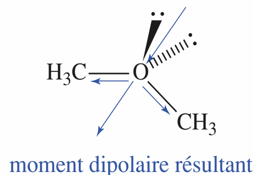
molécule	nom	p (D)
H_3C-OH	méthanol	1,71
H_3C-CH_2-OH	éthanol	1,68
⌬–OH	phénol	1,44
$(H_3C-CH_2)_2O$	éthoxy-éthane	1,14

Doc. 14 Moment dipolaire de quelques molécules.

Conformément aux électronégativités, les moments dipolaires de liaison C–O et O–H, la localisation des doublets libres et la géométrie des molécules concernées expliquent leur polarité (*doc*. 15).



Moments dipolaires :
- de liaison O–C
- de liaison O–H
- dû aux doublets libres localisés sur l'atome d'oxygène.



Le moment dipolaire résultant est la somme vectorielle des moments dipolaires de liaison et du moment dipolaire dû aux doublets libres.

Électronégativité de Pauling χ_P :

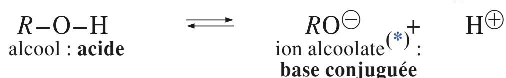
	C	O	H
χ_P	2,5	3,4	2,2

Doc. 15 Contributions aux moments dipolaires des molécules.

2.2 • Réactivité

2.2.1. Réactivité de la liaison O–H : acidité

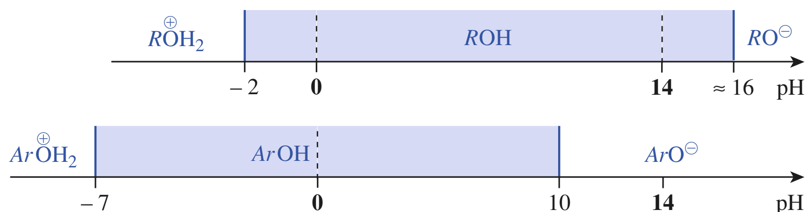
La polarisation de la liaison $O^{\delta\ominus}-H^{\delta\oplus}$ prédispose à une rupture ionique, mettant en évidence le caractère acide des alcools et des phénols :



(*) ou ion alkoxyde.

Dans l'eau, cet équilibre est caractérisé par un pK_A ≈ 16 à 18 pour un alcool : un alcool est un acide indifférent dans l'eau ; **l'ion alcoolate**, sa base conjuguée, **est une base forte, donc nivelée par l'eau** (*cf. chap*. 16).

Pour le phénol, pK_A ≈ 10 (et pour d'autres phénols en l'absence d'autres groupes substituants). **Le phénol prédomine donc pour pH < 10 et sa base conjuguée, l'ion phénolate (ou phénate), prédomine donc pour pH > 10** (*doc*. 16).



Doc. 16 Domaines de prédominance en fonction du pH pour un alcool et un phénol.

2.2.2. Réactivité due aux doublets libres sur l'atome d'oxygène

Basicité de Brønsted

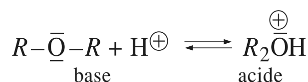
L'équilibre de capture d'un proton par un doublet libre de l'atome d'oxygène met en évidence les propriétés de base de Brønsted des molécules :



$R{-}\overline{\text{O}}{-}\text{H} + \text{H}^{\oplus} \rightleftharpoons R{-}\overset{\oplus}{\overline{\text{O}}}\text{H}_2$ (l'ion $R{-}\text{OH}_2^{\oplus}$ est l'ion alkyloxonium)



$Ph{-}\overline{\text{O}}\text{H} + \text{H}^{\oplus} \rightleftharpoons Ph{-}\overset{\oplus}{\overline{\text{O}}}\text{H}_2$ (Ph est la notation du groupe phényle $C_6H_5{-}$)



$R{-}\overline{\text{O}}{-}R + \text{H}^{\oplus} \rightleftharpoons R_2\overset{\oplus}{\overline{\text{O}}}\text{H}$

Dans l'eau, $\text{p}K_A\,(R{-}\text{OH}_2^{\oplus} / R{-}\text{OH}) \approx -2$: un alcool est une base indifférente, l'acide conjugué, l'ion alkyloxonium $R{-}\text{OH}_2^{\oplus}$ est un acide fort, qui ne sera présent qu'en très petite quantité, sauf en présence d'une concentration importante en acide fort (H_2SO_4, par exemple).

Dans l'eau, de même(*) : $\text{p}K_A\,(R_2\text{OH}^{\oplus} / R{-}\text{O}{-}R) \approx -3{,}5$

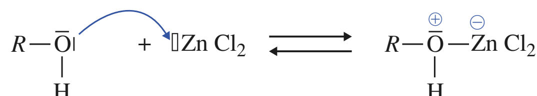
$\text{p}K_A\,(Ar{-}\text{OH}_2^{\oplus} / Ar{-}\text{OH}) \approx -7$

(*) bases	$\text{p}K_A$	acides
RO^-	16	ROH
HO^-	14	H_2O
ArO^-	10	$ArOH$
H_2O	0	$H^+(aq)$
ROH	– 2	$ROH_2^{\oplus}$
ROR	– 3,5	$R_2OH^{\oplus}$
$ArOH$	– 7	$ArOH_2^{\oplus}$

La protonation de ces molécules constitue un prééquilibre peu favorable à l'acide conjugué ; ce prééquilibre est souvent le prélude à une évolution ultérieure. Il y a ainsi catalyse acide par l'ion $\text{H}^{\oplus}$.

Basicité de Lewis

L'équilibre de don d'un doublet libre de l'atome d'oxygène à un acide de Lewis met en évidence la propriété de base de Lewis de ces composés. L'acide de Lewis peut être un cation métallique, formant avec un éther-oxyde un complexe (particulièrement stable avec les éthers-couronnes (*cf. doc.* 6)), ou le chlorure de zinc avec un alcool :



$R{-}\overline{\text{O}}(\text{H}) + \text{ZnCl}_2 \rightleftharpoons R{-}\overset{\oplus}{\overline{\text{O}}}(\text{H}){-}\overset{\ominus}{\text{Zn}}\text{Cl}_2$

Cette réaction constitue l'une des étapes d'un processus dans lequel il y a catalyse par l'acide de Lewis.

Nucléophilie

L'aptitude à céder ce doublet, appréciée par sa vitesse, met en évidence les propriétés nucléophiles des alcools et éthers-oxydes. Un phénol est moins basique qu'un alcool, et il est aussi moins nucléophile. Pour un éther-oxyde, le don du doublet n'est généralement pas suivi d'évolution, du fait des liaisons C–O, fortes, qui ne sont pas rompues. Il n'y a donc pas de réaction.

2.2.3. Liaison C–O

■ La polarisation de la liaison $\text{C}^{\delta\oplus}{-}\text{O}^{\delta\ominus}$ prédispose à une rupture ionique : $R{-}\text{O}{-}\text{H} \longrightarrow R^{\oplus} + {}^{\ominus}\text{OH}$, mais cette rupture reste très difficile, ${}^{\ominus}\text{OH}$ étant un mauvais nucléofuge (son départ est difficile).

Il en est de même pour un éther-oxyde :

$R{-}\text{O}{-}R' \longrightarrow R^{\oplus} + {}^{\ominus}\text{O}R'$, l'ion alcoolate $R'\text{O}^{\ominus}$ étant encore plus mauvais nucléofuge que l'ion hydroxyde.

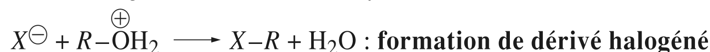
■ Cette rupture est plus facile après protonation de l'atome d'hydrogène (ou attaque par un acide de Lewis) : $R{-}\text{OH}_2^{\oplus} \longrightarrow R^{\oplus} + H_2O$, H_2O étant, en effet, un bien meilleur nucléofuge que $\text{HO}^{\ominus}$.

L'intermédiaire $R{-}OH_2^{\oplus}$, acide conjugué de l'alcool, a alors les mêmes possibilités d'évolution que les dérivés halogénés $R{-}X$. Les mêmes types de réaction ont lieu plus généralement après attaque par des acides de Lewis (le chlorure de thionyle $SOCl_2$, par exemple).

En considérant l'acide conjugué de l'alcool comme le substrat, les réactions seront :

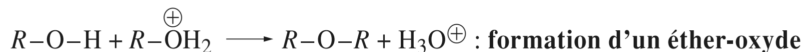
• **des substitutions :**

– avec l'ion halogénure $X^{\ominus}$ issu d'un hydracide $H{-}X$:



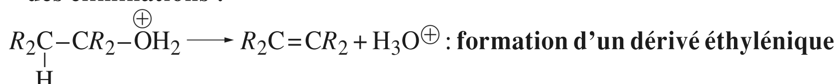
$$X^{\ominus} + R{-}\overset{\oplus}{O}H_2 \longrightarrow X{-}R + H_2O$$: **formation de dérivé halogéné**

– avec une autre molécule d'alcool :



$$R{-}O{-}H + R{-}\overset{\oplus}{O}H_2 \longrightarrow R{-}O{-}R + H_3O^{\oplus}$$: **formation d'un éther-oxyde**

• **des éliminations :**



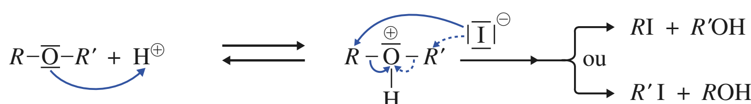
$$R_2\underset{\displaystyle H}{C}{-}CR_2{-}\overset{\oplus}{O}H_2 \longrightarrow R_2C{=}CR_2 + H_3O^{\oplus}$$: **formation d'un dérivé éthylénique**

■ Un éther-oxyde peut subir une rupture de liaison C–O en présence d'iodure d'hydrogène(*) :

(*) Pour un étheroxyde aromatique $Ar{-}O{-}R$, la seule rupture possible par action de HI est celle qui conduit à $Ar{-}OH$ et RI :



$$Ar{-}O{-}R + HI \rightarrow ArOH + RI$$



2.2.4. Oxydation ménagée des alcools

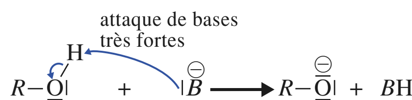
Comme cela a été vu en classe de Première, un alcool primaire peut être oxydé en aldéhyde, puis en acide carboxylique ; un alcool secondaire peut être oxydé en cétone ; dans les mêmes conditions, un alcool tertiaire n'est pas oxydé.

2.2.5. Réactivité des alcools et des ions alcoolate

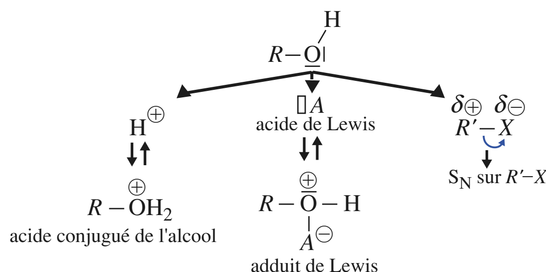
Elle peut être résumée sur le schéma suivant pour les réactions au programme de première année :

■ **Réactivité de l'alcool**

■ **Caractère acide des alcools**



■ **Caractère basique et nucléophile des alcools**



Alexandre W. Williamson (1824-1904), né à Londres, professeur à l'University College of London de 1849 à 1887.

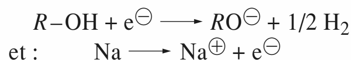
Obtention de l'ion alcoolate $RO^{\ominus}$

• L'ion alcoolate peut être obtenu par réduction de l'alcool correspondant par le sodium métal, avec formation de dihydrogène :



$$R\text{–OH} + Na \longrightarrow RO^{\ominus} + Na^{\oplus} + 1/2\ H_2$$

réaction interprétée par les deux demi-équations rédox :



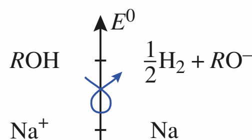
$$R\text{–OH} + e^{\ominus} \longrightarrow RO^{\ominus} + 1/2\ H_2$$

et : $Na \longrightarrow Na^{\oplus} + e^{\ominus}$

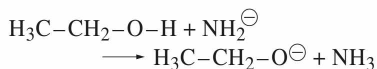
Cette réaction est analogue (quoique nettement moins violente) à celle de réduction de l'eau par le sodium :



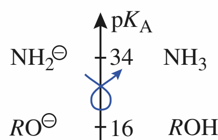
$$H\text{–OH} + Na \longrightarrow HO^{\ominus} + Na^{\oplus} + 1/2\ H_2$$



• Une base plus forte que l'ion alcoolate peut arracher un proton à l'alcool R–O–H, en solvant non aqueux. Par exemple, l'ion amidure, $NH_2^{\ominus}$:



$$H_3C\text{–}CH_2\text{–O–H} + NH_2^{\ominus} \longrightarrow H_3C\text{–}CH_2\text{–}O^{\ominus} + NH_3$$



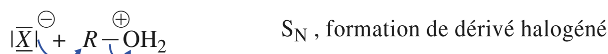
Obtention du dérivé halogéné

Le dérivé halogéné peut être obtenu par l'une des réactions du *paragraphe* 4, ou par action d'un dihalogène sur un hydrocarbure.

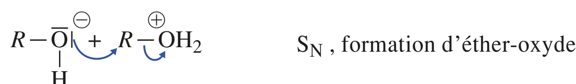
Doc. 17 Obtention d'un dérivé halogéné et d'un ion alcoolate.

Réactions de l'ion alkyloxonium, acide conjugué de l'alcool

Attaque nucléophile sur l'ion alkyloxonium

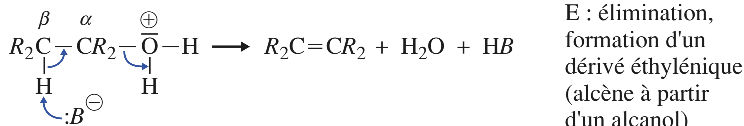


S_N , formation de dérivé halogéné



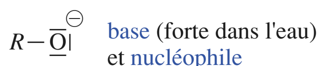
S_N , formation d'éther-oxyde

Attaque basique sur un atome d'hydrogène porté par un atome de carbone en β de l'atome d'oxygène

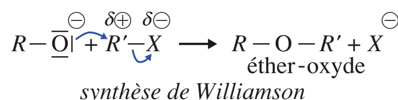


E : élimination, formation d'un dérivé éthylénique (alcène à partir d'un alcanol)

Réactivité de l'ion alcoolate, base conjuguée de l'alcool



En particulier :



synthèse de Williamson

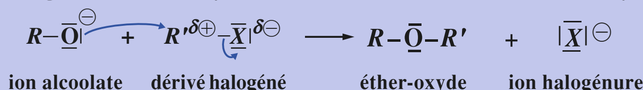
3 Synthèse de Williamson d'un éther-oxyde. Création de liaison C–O

3.1 • Équation et conditions opératoires

3.1.1. Principe

La réaction est un exemple de celles qui ont été étudiées au *chapitre* 12 précédent. Elle fait intervenir un composé halogéné $R^{\delta\oplus}\text{–}X^{\delta\ominus}$ susceptible de subir une réaction de substitution nucléophile, et, en qualité de nucléophile, un ion alcoolate $R\text{–}O^{\ominus}$ (*doc.* 17), ou (mais c'est plus difficile) un alcool.

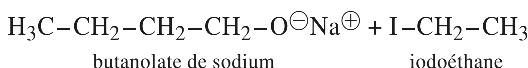
Le schéma général d'une synthèse de Williamson d'un éther-oxyde est :



3.1.2. Exemple et conditions générales

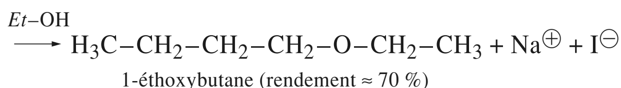
L'action d'un alcoolate de sodium ou de potassium sur un dérivé halogéné forme un éther-oxyde.

Exemple :



$$H_3C\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}O^{\ominus}Na^{\oplus} + I\text{–}CH_2\text{–}CH_3$$

butanolate de sodium — iodoéthane



$$\xrightarrow{Et\text{–OH}} H_3C\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–O–}CH_2\text{–}CH_3 + Na^{\oplus} + I^{\ominus}$$

1-éthoxybutane (rendement ≈ 70 %)

■ L'alcool correspondant à l'ion alcoolate sert en général de solvant, mais d'autres solvants polaires comme le diméthylsulfoxyde $(CH_3)_2S{=}O$ (noté DMSO) rendent la réaction plus rapide. L'eau ne peut servir de solvant, car l'ion alcoolate est une base plus forte que l'ion hydroxyde $H{-}O^{\ominus}$; il réagirait sur l'eau par une réaction acide-base :

$$R{-}\overline{\underline{O}}|^{\ominus} + H{-}\overline{\underline{O}}{-}H \longrightarrow R{-}\overline{\underline{O}}{-}H + |\overline{\underline{O}}^{\ominus}{-}H$$

La réaction est pratiquement limitée aux dérivés halogénés primaires et non encombrés. Avec des dérivés halogénés secondaires ou tertiaires, la réaction concurrente d'élimination sous l'action de l'ion alcoolate, base forte, devient importante. Le fait que l'ion alcoolate dérive d'un alcool secondaire ou tertiaire importe beaucoup moins.

3.2 • Mécanisme

■ Avec un **dérivé halogéné primaire**, le mécanisme est une **substitution nucléophile bimoléculaire S_N2** en une seule étape synchrone (*cf. chap.* 12, § 3.2.2.).

La stéréochimie liée à ce mécanisme (inversion de configuration relative) est observée dans la préparation d'éthers-oxydes cycliques.

Exemple :

$$H_3C{-}\overline{\underline{O}}|^{\ominus} + |\overline{\underline{I}}{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{\text{étape élémentaire}} H_3C{-}\overline{\underline{O}}{-}CH_2{-}CH_3 + |\overline{\underline{I}}|^{\ominus}$$

■ Étant donné que l'ion alcoolate est une base forte, il réagit sur un dérivé halogéné secondaire ou tertiaire préférentiellement par une élimination E2 plutôt que par une substitution S_N2 .

Pour s'entraîner : **ex. 1 et 2**

3.3 • Conditions particulières

3.3.1. Obtention d'un éther-oxyde aromatique

Le phénol étant (comme les autres phénols) un acide faible dans l'eau, l'action d'une base forte en solution aqueuse, à pH > 10, suffit à former l'ion phénolate(*) :

$$C_6H_5{-}O{-}H + HO^{\ominus} \longrightarrow C_6H_5{-}O^{\ominus} + H_2O$$

phénol — ion phénolate (ou phénate)

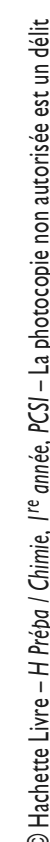
noté : $Ph{-}OH + HO^{\ominus} \longrightarrow Ph{-}O^{\ominus} + H_2O$

(*) Échelle de pK_A : HO^- / H_2O : 14 ; ArO^- / $ArOH$: 10. Réaction favorable

L'action de l'ion phénolate sur un dérivé halogéné donne l'éther-oxyde. Par exemple, avec l'iodométhane :

$$Ph{-}O^{\ominus} + H_3C{-}I \longrightarrow Ph{-}O{-}CH_3 + I^{\ominus}$$

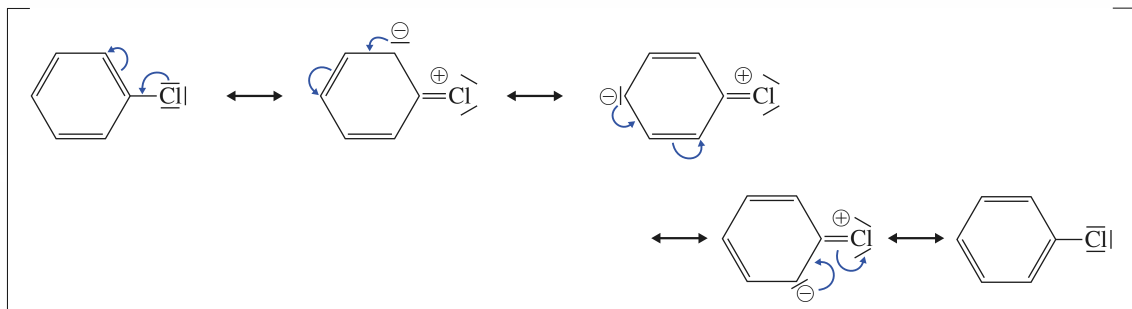
La réaction ne peut être réalisée en faisant réagir un ion alcoolate sur un halogénobenzène $Ph{-}X$. La forte densité électronique du noyau benzénique ainsi que la solidité de la liaison $C{-}X$ défavorise fortement les substitutions nucléophiles sur un halogénobenzène $Ph{-}X$.



APPLICATION 1

Stabilité du chlorobenzène

Pour interpréter la solidité de la liaison Ph–X, écrire les formules mésomères du chlorobenzène comportant une liaison double C=Cl*. Conclure.*



La structure réelle est intermédiaire entre celles de ces différentes formules, avec un degré de ressemblance plus marqué avec la première formule qui ne présente pas de charges formelles.

Mais la contribution des autres formules mésomères traduit un caractère partiel de liaison double pour la liaison C–Cl, donc une liaison un peu plus forte qu'entre un atome de carbone tétragonal et l'atome de chlore.

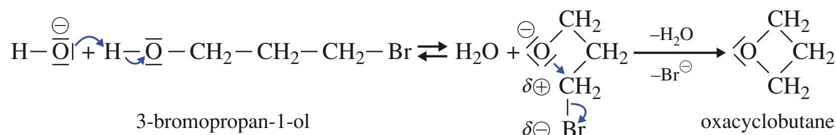
3.3.2. Obtention d'un éther-oxyde cyclique

La synthèse de Williamson permet, grâce à une réaction **S_N2 intramoléculaire**, la préparation d'éthers-oxydes cycliques à partir d'halogénoalcools.

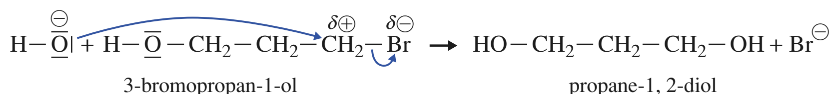
Exemple :



Le mécanisme implique une *déprotonation* du groupe hydroxyle de l'halogénoalcool dans une réaction très peu avancée constituant un prééquilibre :



L'obtention d'éther-oxyde cyclique est alors plus rapide que la substitution directe sur la liaison C–*X* de l'halogénoalcool conduisant à un diol :



Une cyclisation intramoléculaire est en général réalisée en solution diluée de façon à minimiser la probabilité de réaction intermoléculaire. Cette réaction permet la préparation de cycles de tailles variables, à partir de trois atomes(*).

(*) La vitesse relative varie en fonction du nombre d'atomes du cycle selon le classement :
$3 \geqslant 5 > 6 > 4 \geqslant 7 > 8$

Pour s'entraîner : **ex. 3 et 4**

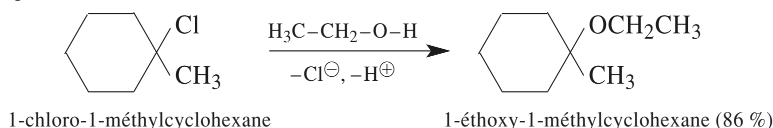
3.3.3. Alcoolyse d'un dérivé halogéné

Un éther-oxyde tertiaire ou secondaire peut se former par alcoolyse d'un dérivé halogéné (ou d'un sulfonate d'alkyle correspondant). Le mécanisme est alors une substitution nucléophile monomoléculaire S_N1. L'alcool est cependant beaucoup moins nucléophile que l'anion alcoolate.



$$R\text{–OH} + R'\text{–Cl} \longrightarrow R\text{–O–}R' + \text{HCl}$$

Exemple :



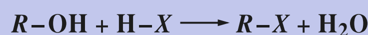
1-chloro-1-méthylcyclohexane → 1-éthoxy-1-méthylcyclohexane (86 %)

4 Passage d'un alcool R–O–H à un dérivé halogéné R–X

4.1 • Action d'un hydracide halogéné sur un alcool

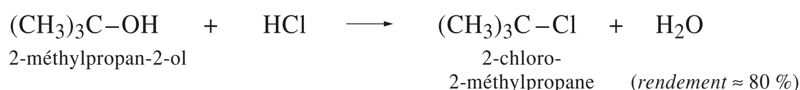
4.1.1. Conditions et bilan

Un alcool primaire, secondaire ou tertiaire réagit avec un hydracide, chlorure, bromure ou iodure d'hydrogène, pour donner un dérivé halogéné suivant l'équation :



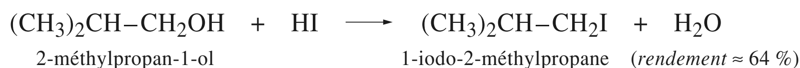
$$\boldsymbol{R\text{–OH} + \text{H–}X \longrightarrow R\text{–}X + \text{H}_2\text{O}}$$

Exemples :



$$(CH_3)_3C\text{–OH} + HCl \longrightarrow (CH_3)_3C\text{–Cl} + H_2O$$

2-méthylpropan-2-ol → 2-chloro-2-méthylpropane (*rendement* ≈ 80 %)



$$(CH_3)_2CH\text{–}CH_2OH + HI \longrightarrow (CH_3)_2CH\text{–}CH_2I + H_2O$$

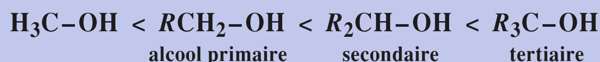
2-méthylpropan-1-ol → 1-iodo-2-méthylpropane (*rendement* ≈ 64 %)

■ La réaction est lente et conduit à un équilibre. Il y a nécessairement rupture de la liaison C–O de l'alcool. Cette réaction est la réaction inverse de la réaction d'hydrolyse d'un dérivé halogéné(*). Elle est favorisée dans le sens de formation du dérivé halogéné en présence d'hydracide concentré en excès et dans le sens opposé par excès d'eau, si possible en milieu basique (l'ion hydroxyde $HO^{\ominus}$ étant plus nucléophile que l'eau H_2O).

(*) Cette réaction constitue le procédé principal de synthèse industrielle du chlorométhane à partir de méthanol et l'un des procédés de synthèse du chloroéthane à partir d'éthanol.

■ **Influence de la classe de l'alcool**

Le rendement et la vitesse de la réaction augmentent des alcools primaires aux alcools tertiaires. Cet ordre de réactivité correspond à la facilité croissante (du point de vue énergétique et cinétique) de rupture de la liaison C–O.



$$\boldsymbol{H_3C\text{–OH} < RCH_2\text{–OH} < R_2CH\text{–OH} < R_3C\text{–OH}}$$

alcool primaire (RCH₂–OH), secondaire (R₂CH–OH), tertiaire (R₃C–OH)

où < signifie ici « réagit moins complètement et moins vite que ».

■ **Influence de la nature de l'hydracide**

La réactivité augmente de l'acide fluorhydrique à l'acide chlorhydrique, à l'acide bromhydrique et à l'acide iodhydrique, au fur et à mesure que l'on descend dans la colonne des halogènes. Cet ordre de réactivité est celui de la force croissante de l'hydracide.

HF << HCl < HBr < HI

où < signifie ici « réagit moins vite que ».

Avec l'acide chlorhydrique, la réaction est catalysée par le chlorure de zinc $ZnCl_2$, acide de Lewis.

Dans les conditions ordinaires, la réaction est instantanée avec un alcool tertiaire, lente avec un alcool secondaire, très lente avec un alcool primaire. Cette différence de réactivité constitue **le test de Lucas de la classe d'un alcool**. La réaction se manifeste par un trouble, le dérivé halogéné n'étant pas miscible dans le milieu aqueux acide concentré (*doc*. 18).

Doc. 18 Test de Lucas de la classe d'un alcool. Le réactif de Lucas est une solution aqueuse concentrée de chlorure de zinc et d'acide chlorhydrique.
L'alcool doit être soluble dans le réactif (moins de six atomes de carbone).

alcool primaire **butan-1-ol** | alcool secondaire **butan-2-ol** | alcool tertiaire **2-méthylbutan-2-ol**

réactif de Lucas

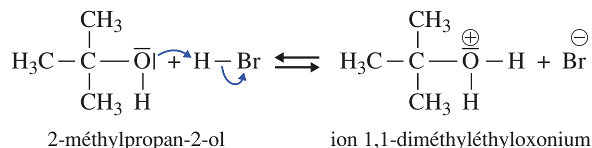
Rien n'est observable. | Au bout de quelques instants, la solution se trouble : gouttes de 2-chlorobutane. | Instantanément, la solution se trouble, puis le 2-chloro-2-méthylbutane insoluble se sépare en une phase supérieure.

4.1.2. Mécanismes

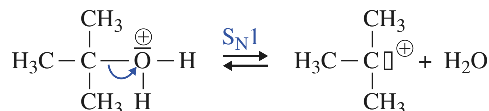
Comme pour les halogénoalcanes, deux mécanismes limites, S_N1 et S_N2 , sont possibles. Chacun a ses implications stéréochimiques.

■ Un **alcool tertiaire** suit en général un **mécanisme S_N1**, en accord avec la stabilité relativement bonne du carbocation tertiaire.

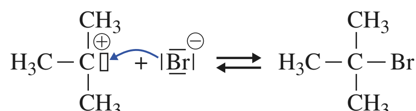
• *Prééquilibre de protonation de l'alcool*



• *Formation cinétiquement déterminante d'un carbocation*



• *Attaque nucléophile du carbocation par l'ion bromure*



Doc. 19 Profil énergétique de la réaction d'un alcool tertiaire avec HBr.
Le mécanisme est S_N1 sur l'acide conjugué de l'alcool.

Le profil énergétique de cette réaction est représenté au *document* 19.

La réaction n'est pas stéréosélective. Un alcool dont seul l'atome de carbone porteur du groupe hydroxyle est asymétrique est racémisé.

■ Un **alcool primaire**, peu encombré stériquement, suit en général un **mécanisme S_N2**.

• *Prééquilibre de protonation de l'alcool*

$$H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-\overline{O}H + H-Br \rightleftharpoons H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-O^{\oplus}H_2 + Br^{\ominus}$$

butan-1-ol — ion butyloxonium

• *Substitution nucléophile cinétiquement déterminante*

$$H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-O^{\oplus}H_2 + |\overline{Br}|^{\ominus} \xrightarrow{S_N2} H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-Br + H_2O$$

1-bromobutane

■ Un alcool secondaire peut suivre un mécanisme S_N1 ou un mécanisme intermédiaire entre S_N1 et S_N2. Si l'atome de carbone porteur du groupe hydroxyle est asymétrique, un mécanisme S_N2 explique alors une inversion de configuration relative.

■ La catalyse par un acide de Lewis, comme le chlorure de zinc, résulte de la formation d'un adduit dans un prééquilibre.

$$R-\overline{O}H + \square ZnCl_2 \rightleftharpoons R-O^{\oplus}H-ZnCl_2^{\ominus} \longrightarrow R-O^{\oplus}H-ZnCl + Cl^{\ominus}$$

$$R-\overline{O}^{\oplus}H-ZnCl \longrightarrow R^{\oplus} + HOZnCl \qquad |\overline{Cl}|^{\ominus} + R^{\oplus} \longrightarrow R-Cl$$

Le groupe HOZnCl est un meilleur groupe nucléofuge que la molécule H_2O (après protonation de l'alcool).

Remarques

• Les acides sulfurique H_2SO_4 , nitrique HNO_3 et phosphorique H_3PO_4 donnent avec un alcool des réactions semblables à celles des hydracides.
• L'acide sulfurique concentré conduit à des hydrogénosulfates d'alkyles ou à des sulfates de dialkyles.

Exemple :

$$H_3C-OH + H_2SO_4 \longrightarrow H_3C-O-SO_2-OH + H_2O$$

hydrogénosulfate de méthyle

$$H_3C-OH + H_3C-O-SO_2-OH \longrightarrow H_3C-O-S(=O)_2-O-CH_3 + H_2O$$

sulfate de diméthyle

L'acide nitrique concentré donne des nitrates d'alkyles, en général peu stables. Le propane-1,2,3-triol, ou glycérol donne ainsi avec l'acide nitrique le trinitrate de propane-1,2,3-triyle, communément appelé nitroglycérine.

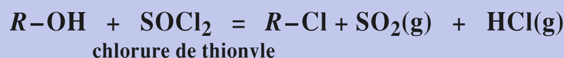
$$H_2C-O-NO_2$$
$$HC-O-NO_2$$
$$H_2C-O-NO_2$$

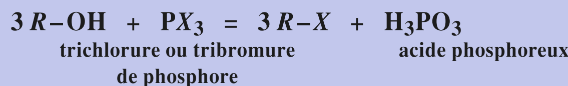
trinitrate de propane-1,2,3-triyle ou nitroglycérine

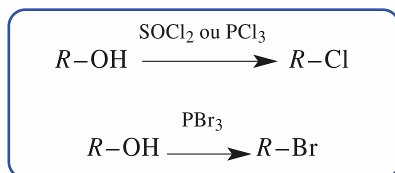
4.2 • Action d'un dérivé d'acide inorganique

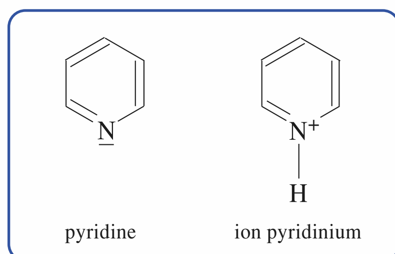
4.2.1. Bilan et conditions

Des agents dits *chlorurants*, comme le chlorure de thionyle $SOCl_2$ et le trichlorure de phosphore PCl_3, transforment un alcool en dérivé chloré par une réaction considérée comme totale. Le tribromure de phosphore PBr_3 conduit de même à un dérivé bromé. Les équations de réactions sont :



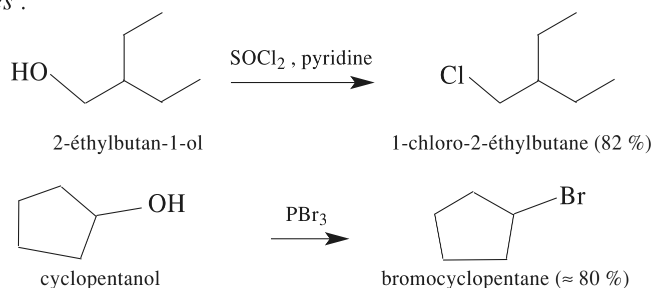






Le chlorure de thionyle est un liquide dans les conditions ordinaires ($\theta_{éb} = 79$ °C) ; il est en général utilisé en présence de base faible, carbonate de potassium ou pyridine. L'intérêt de l'emploi d'une base faible est la facilité d'éliminer les sous-produits acides, dioxyde de soufre et chlorure d'hydrogène (en milieu basique, celui-ci donne l'acide conjugué de la base, l'ion pyridinium à partir de la pyridine, et des ions chlorure). Dans les conditions ordinaires, PCl_3 est un liquide ($\theta_{éb} = 76$ °C).

Exemples :



Ces réactions, intéressantes en synthèse, sont presque uniquement utilisées au laboratoire.

4.2.2. Mécanismes

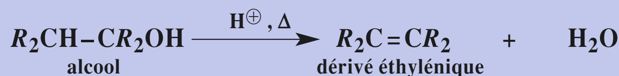
Les mécanismes sont semblables à celui de l'action d'un hydracide, le dérivé d'acide se comporte en acide de Lewis dans une première étape de prééquilibre. Ces mécanismes ne sont pas au programme. Le mécanisme mettant en jeu le chlorure de thionyle est proposé à l'*exercice* 15.

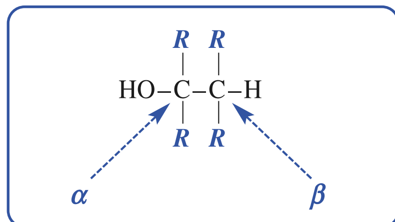
5 Déshydratation intramoléculaire d'un alcool en dérivés éthyléniques

5.1 • Bilan et conditions

5.1.1. Chauffage en présence d'un acide fort

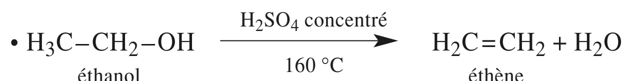
■ Le chauffage d'un alcool en présence d'acide sulfurique H_2SO_4 ou phosphorique H_3PO_4 fournit, par une réaction de déshydratation, un dérivé contenant une liaison double C=C.

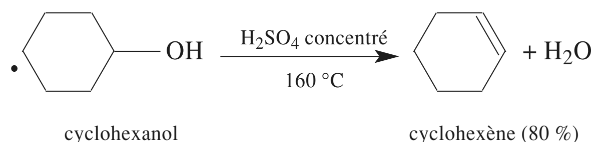




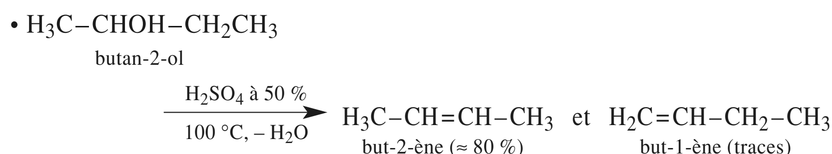
La déshydratation d'un alcanol donne ainsi un alcène.
Cette réaction est appelée une « **élimination 1,2** » ou **β-élimination**, le groupe hydroxyle OH et l'atome d'hydrogène éliminés étant portés par des atomes de carbone voisins notés α et β.

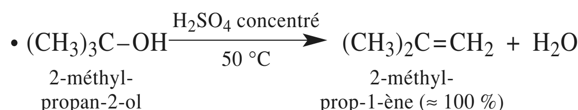
■ **Exemples**





• $H_3C-CHOH-CH_2CH_3$
butan-2-ol





Facilité de déshydratation d'un alcool en dérivé éthylénique



où < signifie « déshydratation moins facile que ».

■ Les exemples précédents soulignent que la facilité de la réaction (température moins élevée ou acide moins concentré) augmente des alcools primaires aux alcools tertiaires.

■ La réaction est renversable. La réaction inverse est l'addition d'eau à un dérivé éthylénique. La réaction est favorisée dans le sens de formation du dérivé éthylénique par l'emploi d'un acide fort concentré et, surtout, par une élévation de température.

5.1.2. Déshydratation catalytique

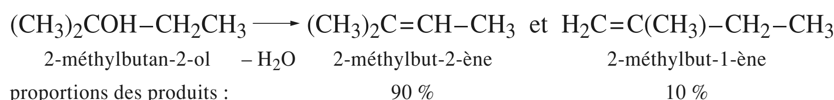
La déshydratation d'un alcool en dérivé éthylénique peut être également réalisée en faisant passer des vapeurs d'alcool sur de l'alumine (Al_2O_3) ou de la thorine (ThO_2) à une température de l'ordre de 350 °C pour un alcool primaire et 200 °C pour un alcool tertiaire. Il y a alors catalyse hétérogène(*).

(*) Les alcools secondaires ou tertiaires peuvent être également déshydratés en présence de chlorure de thionyle $SOCl_2$ ou d'oxychlorure de phosphore $POCl_3$ (ces composés étant des acides de Lewis) dans la pyridine comme solvant. La réaction est alors en compétition (favorable au dérivé éthylénique) avec la réaction de formation d'un dérivé chloré par une réaction de substitution (*cf.* § 4.2.).

5.2 • Obtention d'isomères : régiosélectivité et stéréosélectivité

5.2.1. Régiosélectivité de l'élimination

■ **Observation**



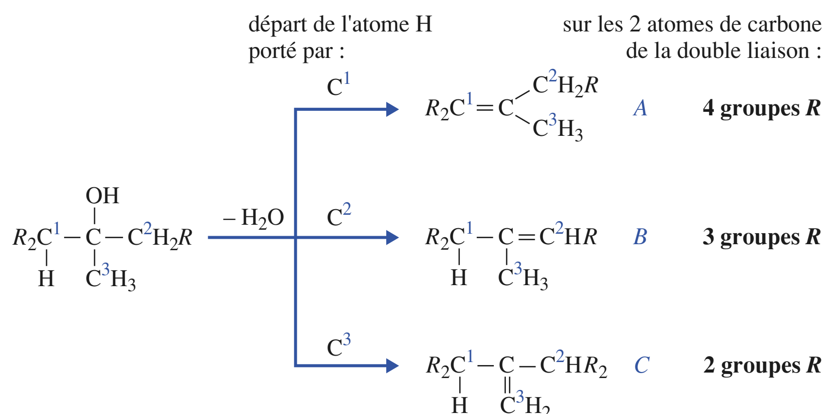
Comme l'exemple précédent le souligne, lorsque plusieurs atomes de carbone en β du groupe OH portent des atomes d'hydrogène susceptibles d'être éliminés, la réaction peut conduire à plusieurs dérivés éthyléniques isomères de constitution. Le dérivé obtenu majoritairement est le plus substitué, c'est-à-dire le plus stable. Cette **régiosélectivité de l'élimination d'eau** est la même que celle des réactions de déshydrohalogénation (*cf. chap.* 12, § 4.2.) et la règle expérimentale de ZAÏTSEV(*) prédit les produits majoritaires.

(*) ZAÏTSEV, de l'Université de Kazan (Russie), énonça sa règle en 1875.

■ **Règle de Zaïtsev pour la déshydratation régiosélective d'un alcanol**

> **Lors de la déshydratation d'un alcanol, *l'alcène obtenu de façon majoritaire est l'alcène le plus substitué* ; il résulte donc de l'arrachement d'un atome d'hydrogène porté par un atome de carbone en β du groupe OH le plus substitué (*doc.* 20). L'alcène le plus substitué est l'alcène le plus stable.**

Doc. 20 Le départ de l'atome d'hydrogène porté par l'atome de carbone C^1 le plus substitué (il n'est lié qu'à un atome d'hydrogène, à la différence des atomes C^2 et C^3, liés à 2 et 3 atomes d'hydrogène) conduit à l'alcène *A* le plus substitué, parmi les alcènes *B* et *C*. *R* représente ici des groupes hydrocarbonés, identiques ou différents.



■ **Règle de Zaïtsev généralisée pour la déshydratation régiosélective d'un alcool** (qui peut contenir dans sa structure d'autres groupes fonctionnels ou des liaisons multiples) :

> **La déshydratation d'un alcool conduit de façon majoritaire au dérivé éthylénique le plus stable.**

APPLICATION 2

Dérivé éthylénique majoritaire

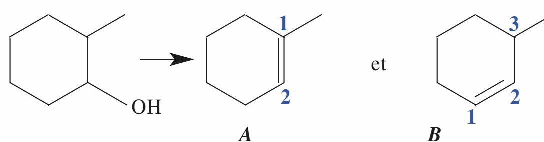
Soit la réaction :



Déterminer la structure de A (84 %) *et de B* (16 %).

Deux dérivés éthyléniques peuvent être obtenus : le 1-méthylcyclohexène et le 3-méthylcyclohexène.

Le premier est le plus substitué, donc le plus stable ; il est donc obtenu majoritairement conformément à la règle de Zaïtsev : il s'agit du produit *A*.

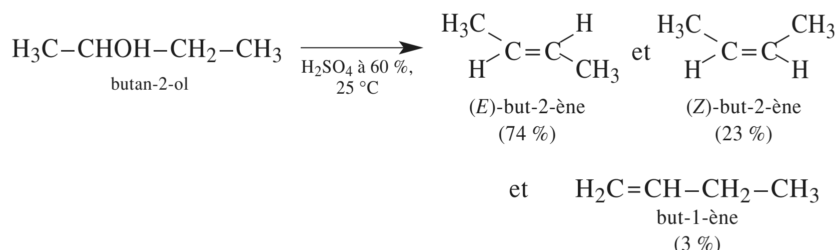


Pour s'entraîner : ex.7 et 8

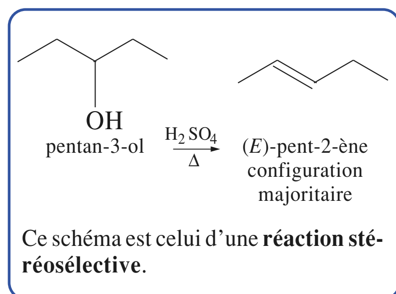
5.2.2. Stéréosélectivité de l'élimination d'eau

■ Comme pour la déshydrohalogénation des dérivés halogénés (*cf. chap.* 12, § 4.2.1.), la **déshydratation d'un alcool est stéréosélective** (*cf. définition, chap.* 7, § 3.1.2.2.).

■ La déshydratation du butan-2-ol fournit, à côté du but-1-ène très minoritaire (régiosélectivité Zaïtsev), un mélange de (*E*)-but-2-ène (produit majoritaire) et de (*Z*)-but-2-ène (produit minoritaire) :



Les proportions relatives des produits sont celles correspondant aux équilibres entre eux.



Ce schéma est celui d'une **réaction stéréosélective**.

Généralement, lorsque la déshydratation d'un alcool peut donner deux dérivés éthyléniques diastéréoisomères, *le produit majoritaire est le produit de configuration la plus stable*, c'est-à-dire celui pour lequel les groupes les plus gros sont en position *trans*.

La réaction correspond au schéma d'une réaction stéréosélective. La configuration majoritaire est prévue par la règle de Zaïtsev généralisée.

Remarque

La réaction de déshydratation d'un alcool en présence d'acide fort n'est pas stéréospécifique : la configuration du dérivé éthylénique majoritaire obtenu à partir de deux alcools diastéréoisomères est la même ; il n'y a pas obtention de produits majoritaires stéréoisomères (ici, diastéréoisomères) à partir d'alcools stéréoisomères. Par exemple, les butan-2-ol R ou S donnent tous deux le (E)-but-2-ène majoritaire (cf. définition, chap. 7, § 3.1.2.2.).

5.3 • Mécanismes de la déshydratation d'un alcool tertiaire en présence d'acide fort

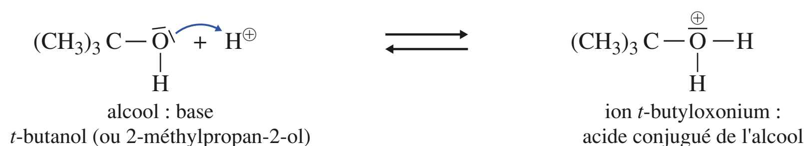
La déshydratation d'un alcool en milieu acide est en concurrence avec la réaction de passage d'un alcool à un dérivé halogéné en présence d'hydracide H*X*.

Cette réaction, catalysée par les acides, est de plus en plus facile (vitesse et équilibre favorable de la réaction) quand on passe des alcools primaires aux alcools secondaires, puis aux alcools tertiaires (*cf.* § 5.1.).

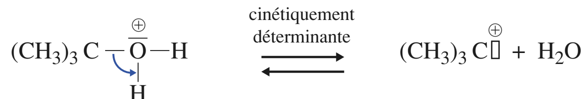
5.3.1. Étapes

Toutes les étapes sont *a priori* renversables.

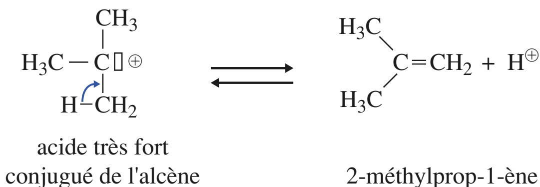
• *Protonation de l'alcool, prééquilibre base-acide conjugué*



• *Étape monomoléculaire cinétiquement déterminante de formation d'un carbocation*



• *Déprotonation du carbocation*



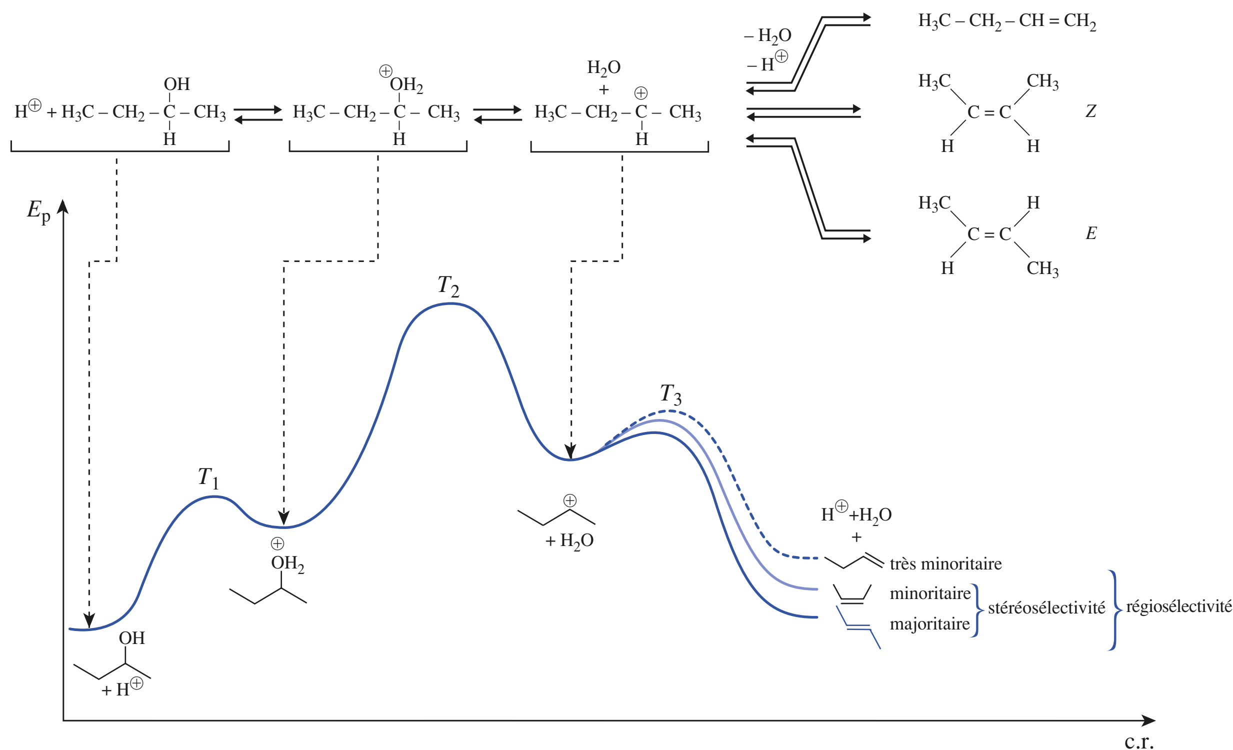
L'étape de formation du carbocation impose sa vitesse à toute la réaction.

Le proton $H^{\oplus}$ provient soit directement de l'acide sulfurique H_2SO_4 , si celui-ci est concentré (il est alors dissocié avec formation d'ion hydrogénosulfate $HSO_4^{\ominus}$), soit d'un ion hydronium $H_3O^{\oplus}$ obtenu par dissociation de l'acide sulfurique en solution aqueuse.

Dans l'étape de déprotonation, il suffit d'une base faible comme l'ion $HSO_4^{\ominus}$ ou une molécule d'eau pour arracher l'ion $H^{\oplus}$ au carbocation, acide fort conjugué du dérivé éthylénique.

5.3.2. Profil énergétique

Le *document* 21 montre le profil énergétique associé aux étapes de la réaction de déshydratation du butan-2-ol.



Doc. 21 Profil énergétique de la déshydratation du butan-2-ol en milieu acide. L'obtention des différents alcènes envisageables y est comparée. La même étape cinétiquement déterminante fournit le carbocation intermédiaire. Les équilibres entre le carbocation et les différents alcènes déterminent les proportions de ces alcènes.

5.3.3. Conséquences

■ Dans la pratique, toutes les étapes sont des équilibres ; il y a, en particulier, **équilibre entre les dérivés éthyléniques isomères de constitution produits**. Dans ces conditions, **le dérivé le plus stable est majoritaire** ; ceci correspond à la **régiosélectivité** prévue par la règle de Zaïtsev (*doc*. 21).

■ L'équilibre entre le carbocation et les deux configurations *Z* et *E* du but-2-ène (*doc*. 21) est la seule raison qui explique une **stéréosélectivité partielle** en faveur du (*E*)-but-2-ène, plus stable que le (*Z*)-but-2-ène. En effet, le passage par un carbocation « plan » (les trois liaisons issues de l'atome de carbone trigonal sont dans un même plan, en accord avec la prévision par la V.S.E.P.R.) ne favorise aucune configuration de l'alcène.

Plus généralement, il y a une stéréosélectivité partielle en faveur de la configuration la plus stable du dérivé éthylénique ; c'est en général pour des raisons de gêne stérique, celle dont les groupes les plus volumineux sont en position *trans* par rapport à la double liaison(*).

(*) C'est le plus souvent aussi la configuration *E*.

■ Comme pour l'halogénation d'un alcool par un hydracide, le passage par un carbocation explique que la facilité de la réaction diminue des alcools tertiaires aux alcools secondaires, puis primaires.
Le carbocation issu d'un alcool primaire est tellement difficile et lent à former qu'un autre mécanisme intervient.

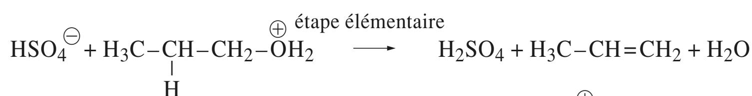
■ L'action d'un hydracide H*X* donne les mêmes premières étapes, mais la présence d'ions halogénure $X^{\ominus}$, plus nucléophiles que les anions des acides tels que l'acide sulfurique H_2SO_4 ou l'acide phosphorique H_3PO_4, donne plus facilement à partir du carbocation la réaction concurrente de formation de dérivé halogéné.

■ Le caractère renversable de la réaction explique **l'isomérisation en milieu acide des dérivés éthyléniques,** qui conduit majoritairement au dérivé éthylénique le plus stable.
Lorsqu'une déshydratation conduit à des isomères d'énergies voisines, des mélanges sont obtenus, ce qui limite l'intérêt de la déshydratation d'un alcool pour préparer un dérivé éthylénique.

■ Une autre conséquence du passage par un carbocation est la possibilité de réarrangements de ce carbocation par migration d'un atome d'hydrogène ou d'un groupe alkyle pour former un carbocation plus stable. Ceci est illustré par *les exercices* 21 *et* 22.

Remarque

Le mécanisme de déshydratation des alcools primaires peut tendre vers un mécanisme E2 à partir de l'acide conjugué de l'alcool, sous l'action d'une base faible présente dans le milieu, comme l'ion hydrogénosulfate $HSO_4^{\ominus}$. Soit, sur l'exemple du propan-1-ol :



$$HSO_4^{\ominus} + H_3C{-}CH(H){-}CH_2{-}\overset{\oplus}{O}H_2 \xrightarrow{\text{étape élémentaire}} H_2SO_4 + H_3C{-}CH{=}CH_2 + H_2O$$

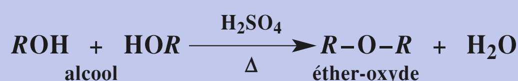
Il y a rupture simultanée de la liaison C–H et de la liaison C–$\overset{\oplus}{O}H_2$.

6 Déshydratation d'un alcool avec formation d'un éther-oxyde

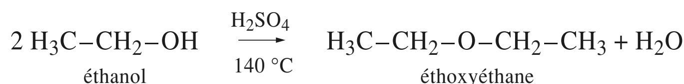
6.1 • Bilan et conditions

■ Un chauffage modéré d'un alcool primaire ou secondaire en présence d'un acide fort fournit un éther-oxyde(*).

L'équation traduit une réaction de **déshydratation intermoléculaire** :



Exemple(**) :



Les éthers-oxydes ditertiaires, qui seraient issus d'alcools tertiaires, ne peuvent être obtenus car ils sont très peu stables, ce qui est attribué au caractère très volumineux des groupes qui entourent l'atome d'oxygène.

(*) La déshydratation d'un alcool en éther-oxyde peut aussi être réalisée en faisant passer des vapeurs d'alcool sur de l'alumine (Al_2O_3) ou sur de la thorine (ThO_2). Il y a alors catalyse hétérogène.

(**) ■ Le chauffage de l'éthanol en milieu acide donne
– l'éthène à 160 °C ;
– l'éthoxyéthane à 140 °C.

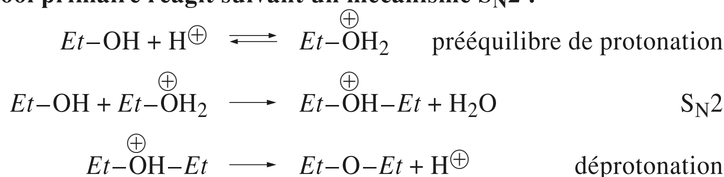
Ce résultat est général : **une température élevée favorise la formation de l'alcène au détriment de celle de l'étheroxyde.**

■ Cette réaction est industriellement utilisée pour produire de l'éthoxyéthane $(C_2H_5)_2O$ plus couramment appelé *éther* par le grand public.

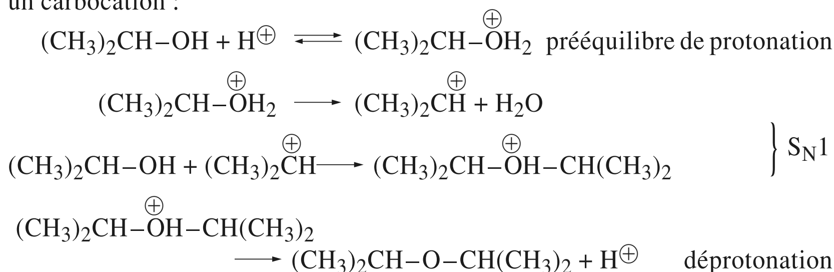
6.2 • Mécanisme

■ Le mécanisme est une **substitution nucléophile** résultant d'une attaque nucléophile du doublet **d'une molécule d'alcool sur un ion alkyloxonium**, acide conjugué de l'alcool.

■ **Un alcool primaire réagit suivant un mécanisme S_N2 :**



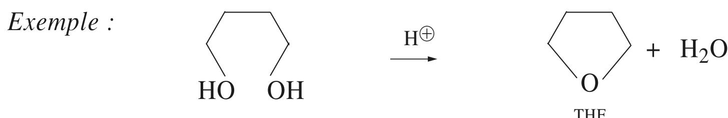
■ **Un alcool secondaire réagit suivant un mécanisme S_N1** avec passage par un carbocation :



6.3 • Cyclodéshydratation

Dans les conditions précédentes, un diol peut être déshydraté en éther-oxyde cyclique. Le butan-1,4-diol est ainsi transformé industriellement en tétrahydrofurane (THF) (*doc*. 7) :

Exemple :



CQFR

Définitions

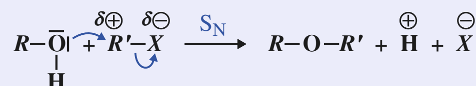
- ***Alcool*** *R*–OH possède un groupe hydroxyle OH porté par un atome de carbone tétragonal lié à des atomes de carbone ou d'hydrogène.
- ***Phénol*** *Ar*–OH possède un groupe hydroxyle OH porté par un atome de carbone trigonal d'un cycle aromatique.
- ***Éther-oxyde*** *R*–O–*R'* possède un atome d'oxygène lié à deux atomes de carbone liés par ailleurs à des atomes de carbone ou d'hydrogène.

Réactivité d'un alcool ou d'un phénol

- ***Propriétés acido-basiques***

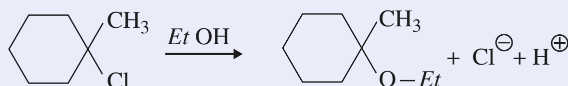
	comportement de l'alcool	comportement en solution aqueuse
$\overset{\delta\ominus}{R-\underline{O}}-\overset{\delta\oplus}{H}$ ⇌ $R-\overset{\ominus}{\underline{\overline{O}}}| + \overset{\oplus}{H}$ alcool → alcoolate	acide (de Brønsted)	*R*OH : – prédomine quel que soit le pH – acide indifférent – base indifférente $R\overset{\oplus}{O}H_2$: acide fort $RO^{\ominus}$: base forte *Ar*OH : acide faible, $pK_a \approx 10$ $ArO^{\ominus}$: prédomine à pH > p*K*a ≈ 10
$\overset{\delta\ominus}{R-\underline{O}}-\overset{\delta\oplus}{H}$ + $\square\overset{\oplus}{H}$ ⇌ $R-\overset{\oplus}{O}H_2$ alcool → ion alkyloxonium	base (de Brønsted)	
$R-\underline{O}-H$ + $\square A$ ⇌ $R-\overset{\oplus}{O}(-H)-A^{\ominus}$ alcool, acide de Lewis	base (de Lewis)	

- ***Propriétés nucléophiles***



$$R-\overline{O}(H)| + \overset{\delta\oplus}{R'}-\overset{\delta\ominus}{X} \xrightarrow{S_N} R-O-R' + \overset{\oplus}{H} + \overset{\ominus}{X}$$

Exemple :



Réactivité de l'ion alcoolate

- ***Base forte :***

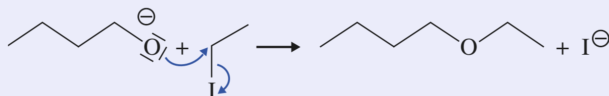
Une base forte provoque des réactions d'élimination telle que la déshydrohalogénation des dérivés halogénés, avec formation de dérivé éthylénique (*cf. chap.* 12).

• ***Réactif nucléophile :***

Un réactif nucléophite provoque une substitution nucléophile S_N sur un dérivé halogéné avec :
– création de liaison C–O ;
– formation d'éther-oxyde (synthèse de Williamson).



Exemple :



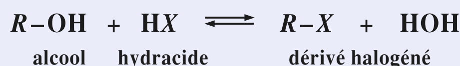
Solvant : alcool correspondant, DMSO. Avec un dérivé halogéné primaire, peu encombré, le mécanisme est alors S_N2.

Réactivité de l'acide conjugué d'un alcool

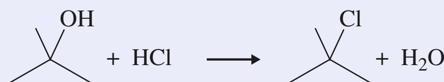
Il s'agit de $R-\overset{\oplus}{O}H_2$ ou de $R-\overset{\oplus}{O}(A^{\ominus})-H$, où A est un acide de Lewis.

• ***Formation de dérivé halogéné***

• **Action d'un hydracide**



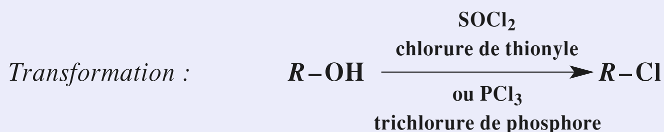
Exemple :

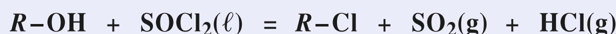


Réactivité : $R^{III}-OH$ > $R^{II}-OH$ > $R^{I}-OH$
alcool tertiaire, secondaire, primaire

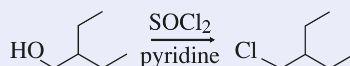
Mécanisme : S_N1 avec $R^{III}-OH$ alcool tertiaire
S_N2 avec $R^{I}-OH$ alcool primaire

• **Action d'un dérivé d'acide inorganique**

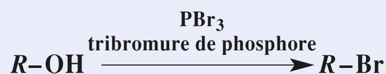




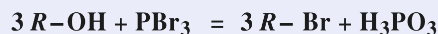
Exemple :



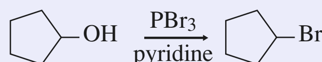
Transformation :



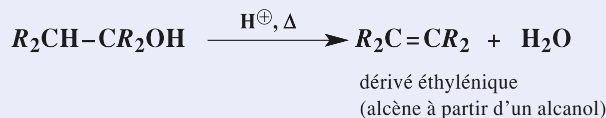
Bilan :



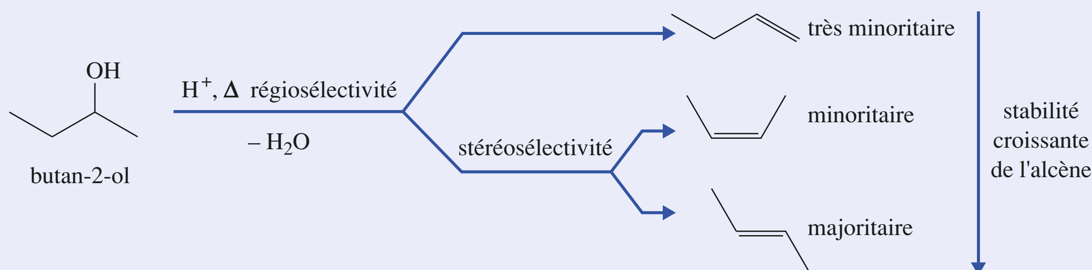
Exemple :



- ***Déshydratation avec formation de dérivé éthylénique***



La formation du dérivé éthylénique est favorisée à température élevée.

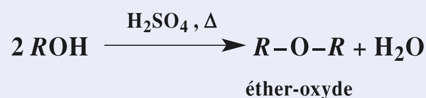


Règle de Zaïtsev : obtention majoritaire du dérivé éthylénique le plus stable.

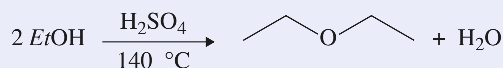
Mécanisme : E1 avec alcools tertiaires

E2 avec alcools primaires.

- ***Déshydratation avec formation d'éther-oxyde***



Exemple :



Mécanisme S_N2 avec alcool primaire R^{I}–OH, S_N1 avec alcool secondaire R^{II}–OH.

Pas d'obtention d'éther-oxyde ditertiaire R^{III}–O–R^{III} (gêne stérique).

Exercices

Applications directes du cours

Synthèse de Williamson (ex. 1 et 2)

1 Compléter les schémas de réaction suivants. Dans le cas où plusieurs évolutions sont possibles, discuter celle qui doit être prédominante.

a. $H_3C-CH_2-Br + H_3C-CH_2-CH(CH_3)O^{\ominus}, Na^{\oplus} \rightarrow ...$

b. bromocyclohexane + $H_3C-CH_2-CH(CH_3)O^{\ominus}, Na^{\oplus} \rightarrow ...$

c. $H_3C-CH_2-Br + Ph-O^{\ominus}, Na^{\oplus} \rightarrow ...$

d. 3-chlorophénol + 1-bromopropane (en présence d'hydroxyde de sodium) → ...

2 Déterminer l'alcoolate de potassium et le dérivé bromé $R-Br$ permettant la synthèse des composés suivants. Dans le cas où deux combinaisons sont éventuellement envisageables, préciser celle qui est la meilleure et expliquer pourquoi :

a. éthoxyéthane ;
b. 1-éthoxybutane ;
c. méthoxybenzène ;
d. oxyde de benzyle et d'éthyle (le groupe benzyle est le groupe $-CH_2-Ph$) ;
e. oxyde de benzyle et d'*iso*propyle ;
f. méthoxycyclopentane.

3 Synthèse d'éther-oxyde cyclique

Compléter les schémas suivants, les réactions ayant lieu en solution diluée.

a. 5-bromopentan-1-ol + $HO^{\ominus} \rightarrow ...$

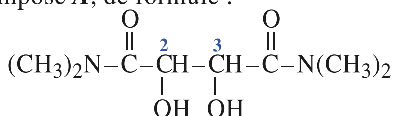
b. 2-bromoéthanol + $HO^{\ominus} \rightarrow ...$

4 Synthèse de catalyseurs moléculaires

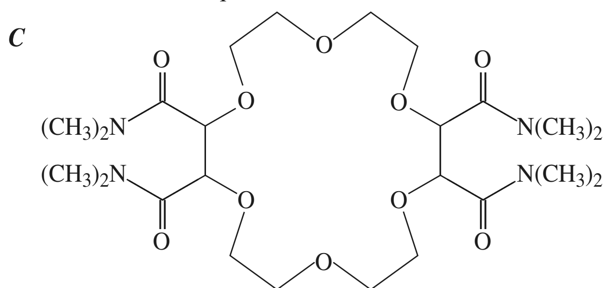
Jean-Marie Lehn et ses collaborateurs ont découvert des méthodes de synthèse de *molécules couronnes* qui peuvent, fonctionnalisées, servir de catalyseurs moléculaires.

1 • L'éthanolate de sodium, dans des conditions qui seront précisées, réagit, à température ambiante, sur le bromoéthane pour conduire à un composé de formule brute $C_4H_{10}O$.
Écrire l'équation chimique correspondante et donner la formule du composé $C_4H_{10}O$.
Indiquer le mécanisme réactionnel correspondant.

2 • Le composé *A*, de formule :



où les atomes de carbone 2 et 3 sont de configuration *R*, réagit avec le composé ***B*** de formule $ICH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2I$, en présence d'éthanolate de thallium ($TlOCH_2CH_3$), dans un solvant dipolaire aprotique (le diméthylformamide, DMF, de formule $H-CO-N(CH_3)_2$).
Proposer un enchaînement synthétique expliquant l'obtention de la molécule couronne suivante ***C***, dont la stéréochimie sera indiquée.



5 Réactions à compléter

Compléter les schémas de réaction suivants :

a. propan-2-ol + bromure d'hydrogène → ...

b. cyclohexanol, chauffé en présence d'acide sulfurique → ...

c. 3-méthylbutan-2-ol + chlorure de thionyle → ...

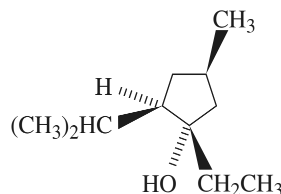
d. 2-méthylpentan-3-ol, chauffé en présence d'acide sulfurique → ...

e. (*R*)-2-bromo-2-phénylbutane + H_2O (25 °C) → ...

Déshydratation (ex. 6 et 7)

6 Le 1-méthylcyclohexanol est chauffé en présence d'acide sulfurique et conduit à deux composés isomères ***B*** et ***C***, ***B*** étant majoritaire. Déterminer la structure de ces deux composés et expliquer leur formation.

7 Un mélange de ***A*** :

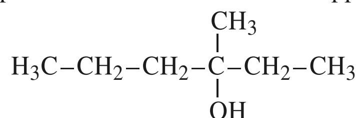


et d'acide sulfurique, chauffé, conduit à quatre composés : ***B***, ***C***, ***D*** et ***E*** de même formule brute. ***B*** est majoritaire.
Déterminer la structure de ces composés et discuter leurs proportions relatives. Proposer un mécanisme expliquant la formation de ***B***.

8 Suite de réactions

Réactions sur un alcool

1 • Un composé *A* a la formule semi-développée suivante :



a. Nommer le composé ***A***.

b. Représenter en projection de Newman les configurations du composé ***A***, préciser leurs configurations absolues et la relation de stéréoisomérie entre elles.

2 • L'acide bromhydrique est mis à réagir, en milieu aqueux, sur le composé ***A*** et conduit à un dérivé bromé ***B***.

a. L'addition supplémentaire d'acide bromhydrique au mélange réactionnel est sans influence sur la vitesse de la réaction. Quelle information cette constatation apporte-t-elle sur le mécanisme de la réaction ?

b. Donner le mécanisme de cette réaction en précisant les valeurs relatives des constantes de vitesse des différentes étapes.

c. Nommer le produit de la réaction. Ce produit possède-t-il une activité optique ? Justifier la réponse.

d. Ce type de réaction est-il sensible à la gêne stérique ? Justifier la réponse.

3 • Le composé ***A***, chauffé en présence d'acide sulfurique, conduit à l'obtention d'un mélange d'isomères.

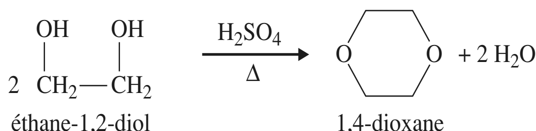
a. Donner le mécanisme de cette réaction.

b. Déterminer les différents dérivés obtenus, les nommer, indiquer, s'il y a lieu, leur configuration et préciser celui ou ceux qui sont prépondérants.

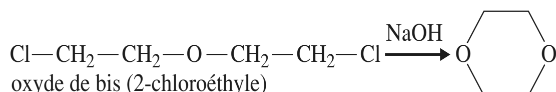
Utilisation des acquis

9 Formation du dioxane

Le 1,4-dioxane peut être préparé selon les schémas



suivants :

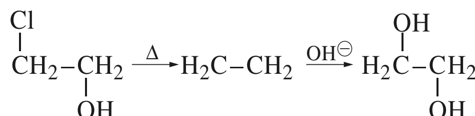


Proposer des schémas réactionnels expliquant ces réactions.

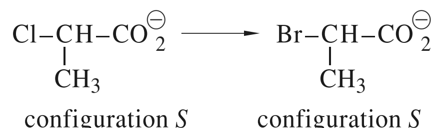
10 **Substitutions nucléophiles intramoléculaires

1 • Montrer comment le tétrahydrofurane : (O) peut être préparé à partir du 4-chlorobutan-1-ol.

2 • Proposer des schémas réactionnels expliquant les réactions suivantes.



3• En tenant compte des questions précédentes, proposer un schéma réactionnel interprétant la réaction suivante. **SOS**



SOS : *Quel type de mécanisme, étudié dans le cours, permet l'obtention d'une configuration unique ? Quel produit serait ainsi obtenu dans une seule étape ?*

11 Stéréochimie de formation d'époxydes

1 • Représenter les isomères de configuration du 3-chlorobutan-2-ol. Indiquer les relations de stéréoisomérie entre eux.

2 • Ces différents isomères, traités en milieu basique, donnent des époxydes. Déterminer la configuration de l'époxyde obtenu à partir de chaque stéréoisomère du 3-chlorobutan-2-ol, sachant que le mécanisme est S_N2.

12 **Éliminations à partir du 2-chlorocyclohexanol

1 • Le *trans*-2-chlorocyclohexanol, traité en milieu basique, conduit à l'oxyde de cyclohexène. Proposer un mécanisme en utilisant une représentation perspective du cycle. Quelle conformation permet l'obtention du produit ?

2 • Le *cis*-2-chlorocyclohexanol, dans les mêmes conditions, conduit au cyclohex-1-én-1-ol qui s'isomérise en cyclohexanone.

Interpréter la formation du cyclohex-1-én-1-ol.

13 *S_N1 et stéréochimie

Quels sont les produits attendus lors de l'action du bromure d'hydrogène sur le (3*S*, 5*R*)-3,5-diméthylheptan-3-ol ? Préciser la (ou les) configuration(s) obtenue(s). Y a-t-il eu racémisation pour le dérivé bromé ?

14 *Mécanisme de la réaction du chlorure de thionyle sur un alcool

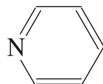
1 • De quels acides dérivent le chlorure de thionyle et le trichlorure de phosphore ? Donner un schéma de Lewis du chlorure de thionyle. **SOS**

2 • La première étape de la réaction du chlorure de thionyle sur un alcool est une réaction acide-base de Lewis semblable à la première étape de la réaction d'un hydracide halogéné H–*X*. Le chlorure de thionyle est accepteur de doublet par ouverture de sa double liaison : l'un des doublets de la liaison S=O passe sur l'atome d'oxygène. La double liaison se reforme du fait du départ nucléofuge de l'un des atomes de chlore pour donner un chlorosulfite d'alkyle *R*OSOCl.

Traduire cette transformation par des schémas réactionnels montrant les mouvements de doublets électroniques et préciser la structure de Lewis du chlorosulfite d'alkyle.

3 • Lorsque la réaction est conduite dans la pyridine comme solvant, l'alcool est transformé par action du chlorure de thionyle en chlorosulfite d'alkyle, puis en halogénoalcane avec inversion de configuration relative. Quel est alors le rôle de la pyridine ?

La pyridine a pour structure :



En prenant pour alcool le (*R*)-octan-2-ol, interpréter le résultat expérimental et déterminer la configuration de l'halogénoalcane formé.

4 • Lorsque la réaction est conduite dans l'éthoxyéthane comme solvant, l'ion chlorure expulsé dans la première étape se combine au proton de l'hydracide HCl et, très peu soluble dans le milieu, s'élimine sous forme gazeuse. Proposer alors, sur l'exemple du (*R*)-octan-2-ol, une interprétation mécanistique de la formation du dérivé halogéné à partir du chlorosulfite d'alkyle sachant qu'il y a rétention de configuration.

SOS : *Rechercher dans le cours les formules de ces deux dérivés chlorés (cf. § 4.2.).*

15 Test de Lucas

Un alcanol ***A*** réagit très rapidement avec l'acide chlorhydrique en présence de chlorure de zinc. Il se forme un composé ***B*** contenant 26,4 % en masse de chlore. La densité de vapeur de ***B*** par rapport à l'air est 4,6. Déterminer la structure de ***A*** sachant qu'elle est chirale. **SOS**

SOS : *Pour un gaz* $d = \dfrac{M(\text{gaz})}{M(\text{air})} \approx \dfrac{M(\text{gaz})}{29}$ *les masses molaires étant en* g.mol^{-1}.

15 Synthèse d'un éther-oxyde à partir d'alcools

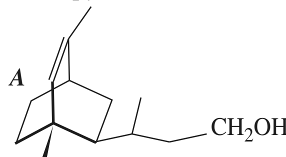
1 • Montrer que la déshydratation d'un mélange équimolaire de méthanol et de propan-2-ol ne peut constituer une préparation intéressante de l'éther-oxyde mixte de méthyle et d'*iso*propyle (ou 2-méthoxypropane). Quels sont les autres produits formés par cette réaction ? Dans quelles conditions cette déshydratation peut-elle être réalisée ?

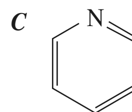
2 • Pour que l'éther mixte soit le seul éther produit, il convient de faire réagir un dérivé ***A*** de l'un des alcools sur un dérivé ***B*** de l'alcool antagoniste. Quelle est la nature des dérivés ***A*** et ***B***, sachant que l'obtention de ***A*** met en jeu les propriétés acides de l'alcool, et que ***B*** peut s'obtenir par une réaction faisant intervenir les propriétés basiques de l'alcool ? Comment préparer ***A*** et ***B*** ? Préciser succinctement le mécanisme de la réaction ***A*** + ***B*** conduisant à l'éther. Peut-on observer une réaction concurrente ? Selon quel mécanisme ?

3 • Pour préparer l'éther-oxyde mixte de méthyle et d'*iso*propyle, deux solutions sont alors possibles. Laquelle donnera le meilleur rendement en éther ? Pourquoi ?

17 Formation d'éther-oxyde dans la synthèse de l'oestrone.

1 • Le chlorotriphénylméthane $(C_6H_5)_3CCl$ est opposé à *A* dans la pyridine, on obtient ainsi ***B*** ($C_{33}H_{38}O$).





a. Proposer un mécanisme réactionnel permettant d'expliquer la formation de ***B***.

b. Quel est le rôle de la pyridine ***C*** ?

2 • Le composé ***B*** est soumis à diverses réactions dont une oxydation. Le produit formé subit par hydrolyse la transformation opposée à celle de la question **1**). Quel a été le rôle de cette réaction ?

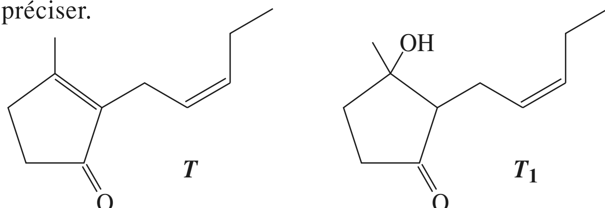
(D'après Concours X – ESPCI.)

Déshydratation (ex. 17 et 18)

18 **1 •** La *cis*-jasmone ***T*** est un intermédiaire important dans le domaine de la parfumerie.

a. Quelles sont les caractéristiques fonctionnelles et structurales de la molécule ***T*** ?

b. *T* présente-t-elle des formules mésomères ? Si oui, les préciser.



2 • ***T*** peut admettre comme précurseur la molécule T_1 .

a. Comment réaliser, en une seule étape, le passage de T_1 à ***T*** ?

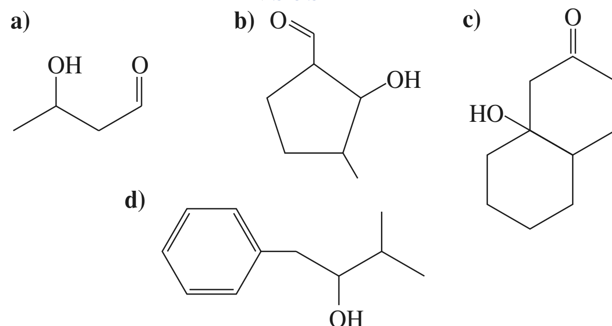
b. Proposer un mécanisme réactionnel pour ce passage.

c. Peut-il se former d'autres isomères de ***T*** ? Si oui, préciser lesquels. Discuter leur abondance relative.

3 • a. La molécule T_1 peut-elle présenter plusieurs configurations ? Si oui, donner leur représentation conventionnelle (de Cram), en précisant les configurations et leur relation d'isomérie.

b. L'une de ces configurations doit-elle être choisie et isolée pour accéder à ***T*** ?

19 *Déterminer le produit majoritaire obtenu lors du traitement en milieu acide des composés suivants. Justifier la facilité de la réaction. **SOS**



SOS : *Utiliser la règle de Zaïtsev généralisée.*

20 Comparaison déshydratation / déshydrohalogénation

Préciser le réactif et les conditions expérimentales permettant de passer du composé de départ au composé dont la formule brute est donnée. Préciser la formule développée du produit majoritaire obtenu.

a. 3-bromo-2-méthylpentane → C_6H_{12}

b. 2-méthylbutan-2-ol → C_5H_{10}

Réarrangement de carbocation (ex. 21 et 22)

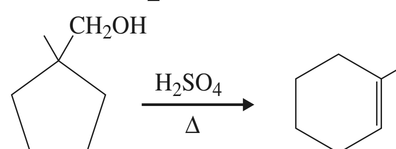
21 **Quel produit majoritaire est attendu lors du chauffage du 4-méthylpentan-2-ol en présence d'acide sulfurique ? Indiquer les autres produits possibles.

Le pourcentage du produit majoritaire attendu n'est que de 8 %. En revanche, il s'est formé 54 % de 2-méthylpent-2-ène. Comment ce résultat peut-il être expliqué ?

22 **Expliquer les transformations suivantes :

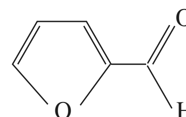
a. $(CH_3)_3CCH{=}CH_2 \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4} (CH_3)_2C{=}C(CH_3)_2$

b.



23 *Formation du furfural

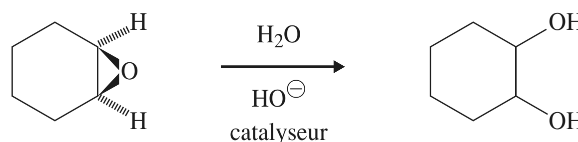
Un 2,3,4,5-tétrahydroxypentanal, traité en milieu acide, conduit à une molécule monocyclique, le furfural, de formule :



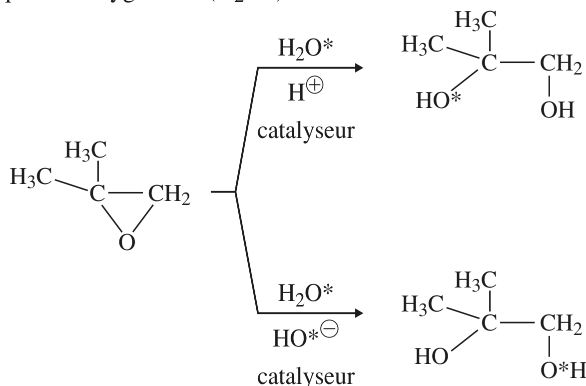
Interpréter sa formation.

24 Obtention de 1,2-diols par hydratation des époxydes

1 • Proposer un mécanisme pour l'ouverture des époxydes en diol par l'eau en catalyse basique, sur l'exemple de l'époxyde du cyclohexène. Justifier l'obtention du seul diol *trans*.



2 • Régiosélectivité dans l'ouverture des époxydes : la réaction de l'époxyde du 2-méthylpropène avec l'eau marquée à l'oxygène 18 (H_2O^*) conduit aux résultats suivants :



a. Expliquer cette différence de régiosélectivité.
b. Montrer que ces résultats sont en accord avec le fait que l'ammoniac réagit sans catalyse sur cet époxyde pour donner le 1-amino-2-méthylpropan-2-ol.

(D'après Concours E.N.S.)

25 **Synthèse d'un éther-couronne

1 • a. Montrer que le méthoxyéthène $H_2C{=}CH{-}O{-}CH_3$ peut être protoné sur trois sites différents.
b. Écrire pour chaque entité protonée la (ou les) formule(s) mésomère(s) possible(s).
c. En déduire la forme protonée prédominante pour cet éther d'énol mis en milieu acide.

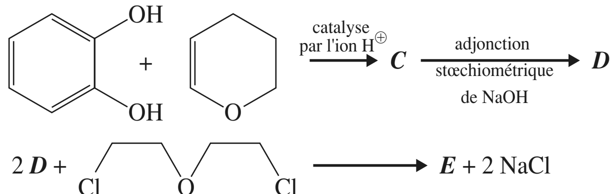
2 • À l'aide de ce qui précède, montrer que la réaction du méthoxyéthène $H_2C{=}CH{-}O{-}CH_3$ avec le méthanol, catalysée par l'ion $H^{\oplus}$, conduit à l'acétal $H_3CCH(OCH_3)_2$. Proposer un schéma réactionnel pour cette réaction.

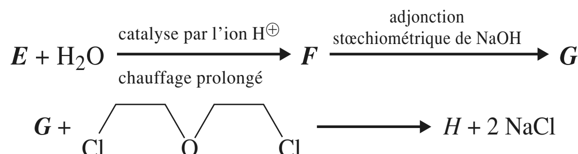
3 • a. Quel est le produit ***A*** obtenu par action du phénol avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ?
b. Pourrait-on obtenir le même type de réaction en remplaçant le phénol par l'éthanol ? Justifier la réponse.

4 • a. L'action de ***A*** avec du chlorométhane donne le produit ***B***. Indiquer la formule développée de ***B*** et préciser la nature de cette réaction.

b. Détailler le mécanisme de ce type de réaction sur un exemple qui illustrera ses caractéristiques stéréochimiques.

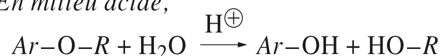
5 • Utiliser les résultats des questions **1)** à **4)** pour compléter la suite de réactions suivantes :





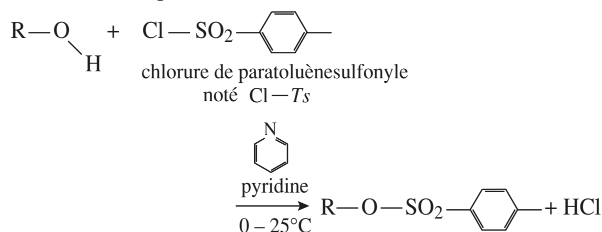
La formule brute de ***C*** est $C_{11}H_{14}O_3$ et celle de ***H*** est $C_{20}H_{24}O_6$. Donner les formules développées de ***C***, ***D***, ***E***, ***F***, ***G*** et ***H***. **SOS**

SOS : *En milieu acide,*



26 Passage d'un alcool à un dérivé halogéné ou cyané par l'intermédiaire d'un tosylate

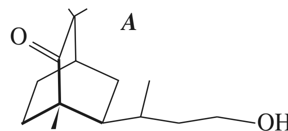
1 • L'action du chlorure de *para*toluènesulfonyle (ou chlorure de tosyle, symbolisé *Ts*-Cl) sur un alcool *R*-OH conduit à un dérivé appelé *para*toluènesulfonate d'alkyle (ou tosylate) selon l'équation :



La réaction est analogue à celle d'un chlorure d'acyle sur un alcool, elle-même semblable à celle d'un anhydride d'acide sur un alcool, et forme un ester.
La réaction est réalisée dans la pyridine. Cette réaction ne perturbe pas la liaison C-O, elle ne provoque pas de réarrangements.

a. Proposer un rôle (ou des rôles) pour la pyridine.
b. Préciser la structure de Lewis du groupe $-SO_2Cl$.

2 • Passage du tosylate au dérivé halogéné



Dans l'une des étapes de synthèse du patchoulol, le composé ***A*** est soumis à l'action du chlorure de tosyle (chlorure de *para*toluènesulfonyle), noté *Ts*Cl, dans la pyridine, et donne ***B***.Celui-ci est ensuite mélangé à une solution concentrée d'iodure de sodium dans la propanone, ce qui permet d'isoler ***C*** ($C_{15}H_{25}IO$).

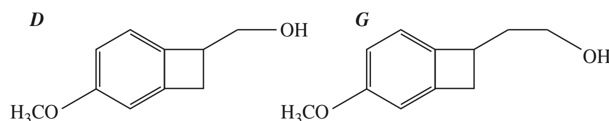
a. Préciser les formules de ***B*** et de ***C***.
b. Justifier que le groupe tosylate *Ts*-O- est un bon nucléofuge.

c. Préciser la nature du mécanisme qui conduit de ***B*** à ***C***.

d. Pour quelle raison passe-t-on par l'intermédiaire du tosylate ***B*** ?

3 • Étapes dans la synthèse de l'oestrone

Le composé ***D*** est traité par le chlorure de l'acide *para*toluènesulfonyle pour donner ***E*** ($C_{17}H_{18}O_4S$). ***E***, traité par le cyanure de sodium, conduit à ***F***. Par une suite de réactions, ***F*** conduit à ***G***. ***G***, soumis à l'action de l'acide *para*toluènesulfonyle, donne ***H***. L'action de l'iodure de sodium dans la propanone sur ***H*** conduit à ***I***.



a. Déterminer les structures de ***E***, ***F***, ***H*** et ***I***.

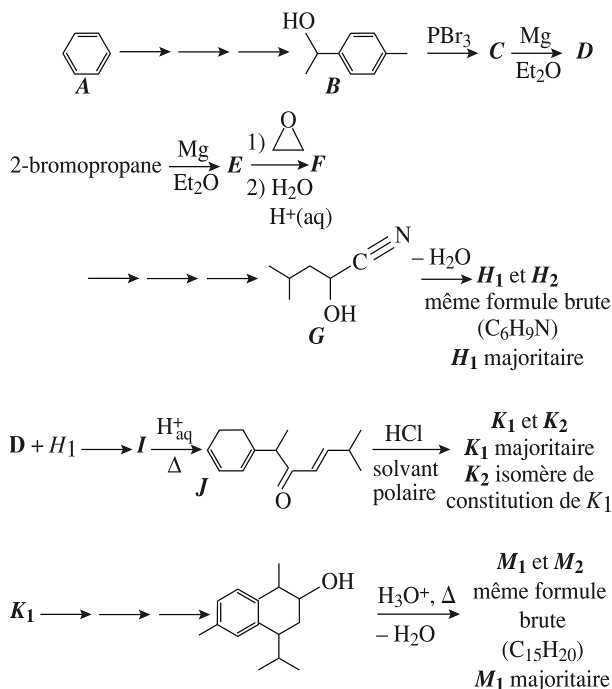
b. Préciser les mécanismes des transformations de ***E*** à ***F*** et de ***H*** à ***I***.

(D'après Concours X – ESPCI).

27 Synthèse partielle du calacorène

Synthèse d'un sesquiterpène (molécule en C_{15} ayant trois fois le motif isoprénique). Le calacorène est présent dans le clou de girofle notamment. Seules sont décrites les étapes faisant intervenir les réactions au programme de première année. Les autres sont symbolisées par : ⟶ ⟶ ⟶

Prendre soin d'écrire toutes les flèches représentant les déplacements des doublets d'électrons.



1 • Écrire la formule topologique des composés ***C***, ***D***, ***E***, ***F***, H_1, H_2, ***I***, K_1, K_2, M_1 et M_2. **SOS.**

2 • Décrire le mécanisme de la réaction de ***E*** à ***F***. Quelle réaction parasite pourrait se dérouler si l'hydrolyse était menée en milieu acide trop concentré ? Quelle précaution expérimentale permettrait d'éviter celle-ci ?

3 • Préciser les conditions opératoires requises pour déshydrater ***G***. Décrire le mécanisme de la réaction de ***G*** à H_1. Justifier que H_1 est majoritaire devant H_2.

4 • Combien ***J*** possède-t-il de stéréoisomères ? Les désigner à l'aide de la nomenclature adaptée (*R*, *S*, *Z*, *E*) en indiquant la relation de stéréoisomérie qui existe entre eux (il n'est pas demandé de représenter les stéréoisomères ni de les nommer).

5 • Décrire le mécanisme de la réaction de ***J*** à K_1. Justifier que K_1 est majoritaire devant K_2.

6 • Justifier que M_1 est majoritaire devant M_2.

SOS. : ***I*** *n'est pas isolé.*

28 **Synthèse stéréochimique du moénocinol

Le moénocinol de formule brute $C_{25}H_{42}O$ est un alcool lipidique obtenu lors de l'hydrolyse de deux antibiotiques : la moénomycine et la prasinomycine. Des notations simplifiées sont proposées pour alléger les écritures des formules.

1 • Le 2,2-diméthylhept-6-én-1-ol, ***A***, mis en présence d'hydrure de sodium NaH, donne un composé ***A'*** et un dégagement de dihydrogène ; puis l'addition de bromure de benzyle ($PhCH_2Br$) fournit un composé ***B*** de formule brute $C_{16}H_{24}O$.

a. L'hydrure de sodium est supposé agir après dissociation en ions. Quels ions donne-t-il ? Quelles propriétés peut-on attendre des anions formés ? Quelle est la nature de la réaction entre l'alcool ***A*** et l'hydrure de sodium ?

b. Quel(s) mécanisme(s) réactionnel(s) peut-on envisager pour l'obtention de ***B*** ? Justifier la réponse. Donner la formule semi-développée de ***B***.

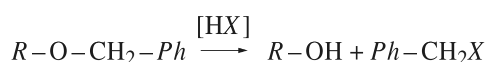
2 • ***B***, noté $R^1-CH_2-CH=CH_2$ est scindé par les réactifs appropriés en un composé ***C***, R^1-CH_2-CHO, et en méthanal. ***C***, traité par la base conjuguée, notée LDA, de la diisopropylamine ($[(CH_3)_2CH]_2NH$; *cf. chap.* 12 *doc.* 35), puis opposé au bromure de géranyle, (2*E*)-1-bromo-3,7-diméthylocta-2,6-diène, notée R^2-Br, conduit à ***D*** de formule brute $C_{25}H_{38}O_2$ et divers sous-produits. **SOS**

a. Comment passer de ***B*** à ***C*** ?

b. Donner la structure de ***D***. ***D*** présente-t-il des stéréoisomères énantiomères ? Si oui, les représenter en précisant la configuration absolue du ou des atomes de carbone asymétriques. La réaction est-elle stéréospécifique ?

3 • La réduction du groupe carbonyle de ***D*** donne un alcool ***E*** dont la déshydratation acido-catalysée fournit ***F***. Donner les formules de ***E*** et ***F*** et expliquer la réaction de passage de ***E*** à ***F***.

4 • Le traitement de ***F*** par un réactif approprié, noté $[HX]$, permet de scinder la fonction éther-oxyde avec obtention de ***G*** et d'un dérivé benzylique suivant la réaction :



$$R-O-CH_2-Ph \xrightarrow{[HX]} R-OH + Ph-CH_2X$$

L'oxydation douce de ***G*** permet d'obtenir ***H***.

a. Proposer un réactif pour cette oxydation.

b. Quelle est la formule semi-développée de ***H*** ?

c. Quel intérêt présente l'utilisation du bromure de benzyle au cours de la synthèse de ***H*** ? On donne l'ordre de grandeur des pK_A des couples mettant en jeu les acides suivants :

	amine secondaire R_2NH	alcool primaire $R-OH$	aldéhyde R^1-CH_2-CHO
pK_A	≈ 35	≈ 16	≈ 20

5 • Le nérol, (2*Z*)-3,7-diméthylocta-2,6-dién-1-ol, noté R^3OH, mis en présence d'hydrure de sodium, puis de bromure de benzyle conduit à la formation de ***I***. Donner la formule développée de ***I*** et expliquer sa formation.

6 • Un traitement approprié de ***I***, noté $R^4-CH=C(CH_3)_2$, le transforme en alcool ***J***, noté R^4-CH_2OH. Le traitement de ***J*** par le chlorure de *para*toluènesulfonyle noté $Ts-Cl$ le transforme en tosylate R^4-CH_2-O-Ts, dont le chauffage dans la propanone à reflux en présence de bromure de lithium permet d'obtenir le dérivé halogéné ***K***, R^4-CH_2-Br, et la base conjuguée de l'acide *para*toluènesulfonique $Ts-OH$.

a. Justifier le passage par l'intermédiaire du tosylate. Pourquoi ne pouvait-on pas traiter ***J*** par HBr aqueux pour obtenir ***K*** ?

b. Par quel type de réaction passe-t-on du tosylate à ***K*** ?

7 • Le magnésien préparé à partir de ***K*** est opposé mole à mole à l'aldéhyde ***H***. On obtient, après hydrolyse acide, ***L*** dont la déshydratation en milieu acide fournit majoritairement ***M***.

a. Le composé ***L*** est-il optiquement actif ? Justifier la réponse.

b. Expliquer l'obtention majoritaire de ***M*** en précisant sa stéréochimie.

c. Le traitement de ***J*** par le réactif $[HX]$ *(voir question* 4*)* fournit le moénocinol. Donner la formule développée et la stéréochimie du moénocinol.

SOS : *Utiliser les données du tableau du* **4 • c.** *pour déterminer l'action de la base LDA sur* ***C***.

(D'après concours X.ESPCI.)

15 Applications du premier principe à la chimie

OBJECTIFS

- Savoir décrire les échanges énergétiques d'un système fermé en réaction chimique.
- Savoir définir l'état standard d'un constituant pur et une grandeur molaire standard.
- Savoir définir l'enthalpie standard et l'énergie interne standard de réaction ; connaître l'influence de la température sur ces grandeurs.
- Savoir définir une réaction exoénergétique ou endoénergétique.
- Savoir définir et utiliser les enthalpies standard de formation, d'ionisation, d'attachement électronique et de changement d'état.
- Savoir effectuer des bilans énergétiques pour des systèmes isobares en réaction chimique.

PRÉREQUIS

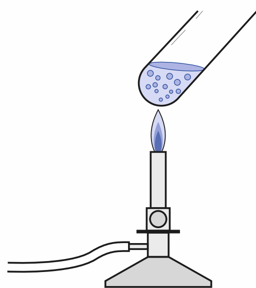
- Énergie de réaction et de changement d'état (*cf.* 1re *S*).
- Description d'un système fermé en réaction chimique : avancement de la réaction ; bilan de matière (*cf. chap.* 3).
- Équation d'état du gaz parfait (*cf. cours de Physique*).
- Premier Principe de la Thermodynamique : énergie interne U et enthalpie H (*cf. cours de Physique*).
- Grandeurs extensives, grandeurs intensives (*cf. chap.* 3).
- Dérivées d'une fonction de plusieurs variables (*cf. cours de Mathématiques*).

INTRODUCTION

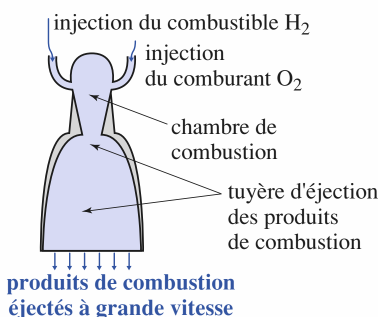
La Thermodynamique est la science des **énergies cachées** *: l'énergie cinétique que possèdent les molécules d'un gaz ou d'un liquide immobile macroscopiquement ne peut être exprimée à partir des paramètres mécaniques macroscopiques du système. Le caractère caché de cette énergie a une origine simple : les observations et les mesures que nous effectuons sont à caractère macroscopique, c'est-à-dire concernent toujours un très grand nombre de molécules (de l'ordre de* 10^{20} *!) ; elles ne nous permettent pas de déterminer les caractéristiques (vitesse, position)de chacune d'elles.*

Les énergies liant les électrons aux atomes ou les atomes entre eux au sein des molécules sont d'origine électromagnétique, mais les ordres de grandeur des charges (10^{-19} C) *et des distances* (10^{-10} m) *mises en jeu font de ces énergiesdes énergies cachées ; les énergies de liaisondes atomes et des molécules ainsi que les énergies d'interactions intermoléculaires ne peuvent être étudiées que dans le cadrede la Thermodynamique.*

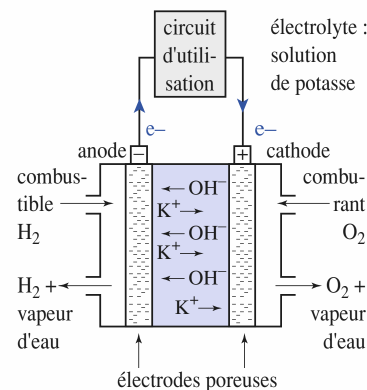
Dans ce chapitre, nous allons apprendre à analyser les manifestations énergétiques des réactions chimiques.



Doc. 1 L'énergie libérée par la combustion du méthane sert à élever la température des produits de la combustion, mais aussi celle de l'air environnant, et celle du tube à essai et de son contenu.



Doc. 2 Principe de la propulsion spatiale. La réaction entre le combustible et le comburant sous pression fournit des gaz dont la pression et la température sont très élevées. En se détendant dans une tuyère spécialement profilée, ce mélange gazeux acquiert de l'énergie cinétique macroscopique. C'est sur l'expulsion de gaz à grande vitesse que repose le principe de la propulsion spatiale.

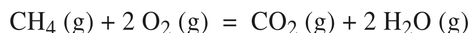


Doc. 3 Schéma de principe d'une pile à combustible H_2 / O_2.

1 Utilisation du Premier Principe

1.1 • Échanges d'énergie d'un système en réaction chimique

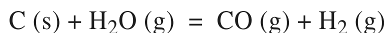
■ La flamme d'un bec Bunsen est le siège de la réaction d'équation :



$$CH_4\ (g) + 2\ O_2\ (g) = CO_2\ (g) + 2\ H_2O\ (g)$$

Cette réaction libère de l'énergie qui est captée en partie par ses produits et, pour une autre partie, par le milieu environnant (air, tube à essai, …) dont la température s'élève (*doc.* 1).

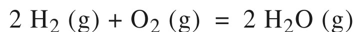
■ Le *gaz à l'eau* est un mélange équimolaire de monoxyde de carbone et de dihydrogène obtenu quand de la vapeur d'eau passe sur une couche de coke (carbone utilisé dans l'industrie) chauffée au rouge :



$$C\ (s) + H_2O\ (g) = CO\ (g) + H_2\ (g)$$

Cette réaction nécessite un apport permanent d'énergie thermique, captée par ses réactifs et utilisée pour la transformation chimique.

■ L'énergie libérée par une réaction chimique n'est pas nécessairement thermique. La réaction d'équation :



$$2\ H_2\ (g) + O_2\ (g) = 2\ H_2O\ (g)$$

libère de l'énergie :

• essentiellement sous forme thermique dans un chalumeau ;

• sous forme thermique dont une partie est aussi convertie en énergie cinétique macroscopique dans les tuyères des moteurs de la fusée Ariane (*doc.* 2) ;

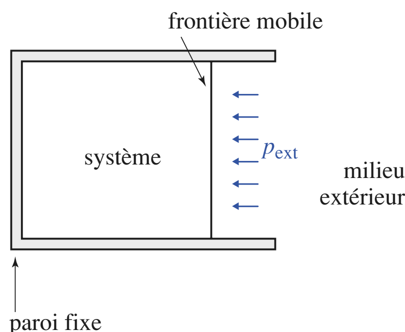
• sous forme thermique, mais aussi électrique, dans une pile à combustible (*doc.* 3), comme celles qui équipent les missions spatiales ou certains véhicules électriques.

Les manifestations énergétiques accompagnant le déroulement d'une réaction chimique dépendent bien sûr du système chimique considéré (nature de la réaction, proportions des réactifs), mais aussi de son environnement et en particulier des propriétés de perméabilité des parois qui le délimitent.

1.2 • Premier Principe de la Thermodynamique

La considération de l'énergie interne U permet d'établir des bilans énergétiques pour des systèmes complexes en respectant le principe fondamental de conservation de l'énergie :

L'énergie totale d'un système isolé se conserve.



Doc. 4 La pression extérieure est uniforme si elle a la même valeur en chaque point de la frontière mobile du système.

1.2.1. Énoncé du Premier Principe

• Pour tout système macroscopique, on peut définir une fonction d'état extensive, homogène à une énergie, appelée *énergie interne* et notée U.
• U peut varier à la suite d'échanges de matière et d'énergie avec le milieu extérieur ou à la suite de processus internes au système.

• *Cas particulier*
Soit un système fermé ($\mathcal{S}$), immobile dans le référentiel d'étude et effectuant une transformation entre deux états 1 et 2. Soit $W_{1\to2}$ et $Q_{1\to2}$, le travail et la quantité de chaleur échangés(*) par ($\mathcal{S}$) avec le milieu extérieur au cours de cette transformation ; la variation d'énergie interne correspondante, $\Delta U_{1\to2}$, satisfait à la relation :

$$\Delta U_{1\to2} = U_2 - U_1 = W_{1\to2} + Q_{1\to2} \qquad (15.1)$$

(*) Dans cet ouvrage on utilisera indifféremment *quantité de chaleur* ou *transfert thermique*.

Dans cette relation, $W_{1\to2}$ représente le travail macroscopique total reçu par le système de la part du milieu extérieur : travail volumique, électrique, etc.

1.2.2. Cas où le seul travail est volumique

En supposant la pression extérieure uniforme sur toute la frontière mobile (*doc.* 4) du système :

$$W_{1\to2} = \int_{V_1}^{V_2} -p_{ext}\,.\,dV$$

Deux cas particuliers se rencontrent fréquemment :

■ **Transformation *isochore* (à volume constant)**

$W_{1\to2} = 0$; alors la relation **(15.1)** conduit à : $\Delta U_{1\to2} = Q_{1\to2}$

Au cours d'une transformation isochore, le transfert thermique $Q_{v1\to2}$ entre le milieu extérieur et un système fermé, immobile dans le référentiel d'étude et dont le seul travail est volumique, est égal à la variation d'énergie interne du système.

$$\Delta U_{1\to2} = Q_{v1\to2} \qquad (15.2)$$

■ **Transformation *monobare* entre deux états d'équilibre mécanique**

Précisons $W_{1\to2}$ pour une transformation monobare(**) :

$$W_{1\to2} = \int_{V_1}^{V_2} -p_{ext}\,.\,(V_2 - V_1) = -p_2.V_2 + p_1\,.\,V_1$$

(**) • Une transformation est dite *monobare* si elle se déroule sous une pression extérieure constante.

• Si les états extrêmes de cette transformation sont des états d'équilibre mécanique, on a donc :
$p_1 = p_{ext}$ et $p_2 = p_{ext}$
Pour une telle transformation :
$p_1 = p_2$

Alors la relation **(15.1)** conduit à : $U_2 - U_1 = -p_2\,.\,V_2 + p_1\,.\,V_1 + Q_{1\to2}$

Soit : $(U_2 + p_2\,.\,V_2) - (U_1 + p_1\,.\,V_1) = Q_{1\to2}$

En utilisant la fonction enthalpie $H = U + p\,.\,V$, on obtient :

$$\Delta H_{1\to2} = H_2 - H_1 = Q_{1\to2}$$

Au cours d'une transformation monobare entre deux états d'équilibre mécanique, la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur par un système fermé, immobile dans le référentiel d'étude et dont le seul travail est volumique, est égale à la variation d'enthalpie du système.

$$\Delta H_{1\to2} = Q_{p1\to2} \qquad (15.3)$$

Dans ce qui suit, les seuls transferts entre le système et le milieu extérieur sont des transferts thermiques ou de travail volumique(***).

(***) En notant $W^*_{1\to2}$ le travail non volumique, le travail total se met sous la forme :
$$W_{1\to2} = \int_{V_1}^{V_2} -p_{ext}\,.\,dV + W^*_{1\to2}$$
Si $W^*_{1\to2}$ est non nul :
• la relation **(15.2)** s'écrit :
$\Delta U_{1\to2} = Q_{v1\to2} + W^*_{1\to2}$
• la relation **(15.3)** s'écrit :
$\Delta H_{1\to2} = Q_{p1\to2} + W^*_{1\to2}$

Pour s'entraîner : **ex. 1**

2 Énergie interne et enthalpie d'un système

2.1 • Propriétés des corps purs

Avant de considérer les mélanges, rappelons quelques propriétés des corps purs.

Gaz réel assimilé à son gaz parfait associé

L'énergie interne molaire U_m et l'enthalpie molaire H_m d'un gaz parfait ne dépendent que de la température.

Phase condensée, liquide ou cristal

L'énergie interne molaire U_m et l'enthalpie molaire H_m d'un corps condensé ne dépendent pratiquement que de la température car le volume molaire V_m est négligeable et pratiquement indépendant des conditions de température et de pression. Nous admettrons donc que, dans tous les cas :

Pour toutes les espèces, les capacités calorifiques molaires à volume constant ou sous pression constante sont positives : l'énergie interne molaire U_m et l'enthalpie molaire H_m d'un corps pur sont donc des fonctions *croissantes* de la température.

L'énergie interne molaire U_m et l'enthalpie molaire H_m d'un corps pur dans un état physique donné ne dépendent pratiquement que de la température.

$$\left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V = C_v(T) \text{ et } \left(\frac{\partial U_m}{\partial V}\right)_T \approx 0 \quad (15.4)\,;\quad \left(\frac{\partial H_m}{\partial T}\right)_p = C_p(T) \text{ et } \left(\frac{\partial H_m}{\partial p}\right)_T \approx 0 \quad (15.5)$$

$C_v(T)$ et $C_p(T)$ sont respectivement les capacités calorifiques molaires à volume constant et sous pression constante du corps pur considéré dans l'état physique considéré.

Remarque

Ces approximations sont excellentes tant que les pressions mises en jeu ne deviennent pas très grandes. Elles sont inacceptables en Géochimie, par exemple, car les pressions se chiffrent alors en milliers de bars(*).

Dans ces conditions, les variations d'énergie interne et d'enthalpie molaires d'un corps pur dans un état physique donné entre deux états (1) et (2), respectivement caractérisés par (p_1, V_1, T_1) et (p_2, V_2, T_2), se calculent par intégration :

$$U_m(2) - U_m(1) \approx \int_{T_1}^{T_2} C_v(T).\mathrm{d}T \quad \text{et} \quad H_m(2) - H_m(1) \approx \int_{T_1}^{T_2} C_p(T).\mathrm{d}T$$

(*) Conditions régnant à l'intérieur de la Terre.

En revanche, il est impossible d'attribuer une valeur absolue à l'énergie interne molaire et donc à l'enthalpie molaire des différents corps purs.

2.2 • Mélanges

Un mélange est constitué à partir de plusieurs corps purs, chacun d'eux étant un constituant du mélange. Pour décrire le système avec plus de précision, il peut être nécessaire d'indiquer l'état physique des constituants :

On appelle *constituant physico-chimique* d'un système, une *espèce chimique* dont on a précisé l'*état physique*.

2.2.1. Mélanges de gaz parfaits

L'énergie interne d'un mélange de gaz parfaits occupant un volume V à la température T est la somme des énergies internes de chaque constituant à cette température. Soit, en notant $U_{m,i}$ l'énergie interne molaire du i-ième constituant :

$$U(T, V, n_1, n_2, \ldots, n_i) = \sum_i n_i . U_{m,i}(T)$$

De même, l'enthalpie d'un mélange de gaz parfaits à la température T sous la pression p est la somme des enthalpies de chaque constituant à cette température, soit, en notant $H_{m,i}$ l'enthalpie molaire du i-ième constituant :

$$H(T, p, n_1, n_2, \ldots, n_i) = \sum_i n_i . H_{m,i}(T)$$

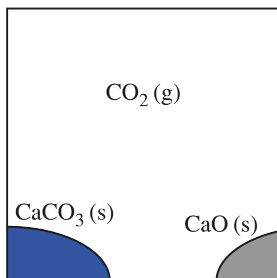
2.2.2. Mélanges comportant des corps condensés

Les mélanges hétérogènes que nous considèrerons cette année en Thermodynamique chimique sont des mélanges dans lesquels chaque phase condensée, liquide ou solide, n'est constituée que d'un seul corps pur (*doc.* 5) ; le cas des solutions ne sera pas considéré. Or, nous avons admis que l'énergie interne et l'enthalpie d'un corps pur condensé ne dépendent pratiquement que de la température. Il en résulte donc que :

Pour des mélanges de gaz (assimilés à des gaz parfaits) et de phases condensées pures (dont le volume est supposé invariable) :

$$U(T, V, n_1, n_2, \ldots, n_i) \approx \sum_i n_i . U_{m,i}(T) \qquad (15.6)$$

$$H(T, p, n_1, n_2, \ldots, n_i) \approx \sum_i n_i . H_{m,i}(T) \qquad (15.7)$$





Doc. 5 Ce système comporte trois phases, chacune d'elles n'étant constituée que d'une seule espèce. Il est le siège de la réaction d'équation :

$CaCO_3$ (s) = CaO (s) + CO_2 (g)

2.3 • États standard

2.3.1. États standard d'un constituant

Les états standard d'un constituant physico-chimique sont des états particuliers, choisis conventionnellement :

• Quel que soit l'état physique du constituant, les états standard correspondent à une pression dite *standard*, notée p^0 et conventionnellement fixée à 100 000 pascals(*).

$$p^0 = 100\,000 \text{ Pa} = 1{,}00000 \text{ bar}$$

• À chaque température, correspond un état standard particulier ; il est donc nécessaire de préciser la température pour définir l'état standard considéré.

• L'état standard, à la température T, d'un constituant gazeux, pur ou dans un mélange, est l'état du gaz parfait associé, à la même température T et sous la pression standard p^0.

• L'état standard, à la température T, d'un constituant dans un état condensé (liquide ou cristal), pur ou dans un mélange, est l'état de ce constituant pur, dans le même état physique, à la même température T et sous la pression standard p^0.

(*) Le pascal est une unité très petite : la pression atmosphérique au niveau de la mer est voisine de 101 kPa.

La notion d'état standard d'un constituant à la température T n'implique pas que l'état physique de ce constituant soit le plus stable, à cette température.

Exemple : À 50 °C sous 100 kPa, la phase stable de l'eau est l'eau liquide, mais on peut définir l'état standard, à cette température, des trois phases.

• L'état standard de l'eau vapeur est l'eau, gaz parfait à 50 °C sous 100 kPa ; c'est un état hypothétique car une telle vapeur se liquéfierait spontanément, pour conduire à un mélange d'eau liquide et de vapeur d'eau.

• L'état standard de l'eau cristal est la glace pure dans les mêmes conditions ; c'est un état hypothétique car un tel cristal fondrait spontanément.

• L'état standard de l'eau liquide est le liquide pur dans les mêmes conditions ; c'est un état réalisable en pratique.

2.3.2. États standard de référence d'un élément chimique

(*) Un corps simple est un corps pur constitué des atomes d'un seul élément chimique.

Les éléments sont des constituants à partir desquels tous les édifices chimiques peuvent être engendrés. À un élément peuvent correspondre plusieurs corps simples(*). Il est donc nécessaire de préciser encore la notion d'états standard : on introduit alors la notion **d'états standard *de référence* d'un élément**.

Cas général :

L'état standard de référence d'un élément, à la température *T*, est l'état standard du corps simple, dans l'état physique le plus stable, à cette température (*doc*. 6).

température	état standard
au-delà de 2 533 K	état gaz parfait, pur, monoatomique
de 505,12 K à 2 533 K	étain liquide
de 495 K à 505,12 K	cristal d'étain Sn γ (orthorhombique)
de 291 K à 495 K	cristal d'étain Sn β (quadratique)
de 0 K à 291 K	cristal d'étain Sn α (cubique)

Doc. 6 Différents états standard de référence de l'étain en fonction de la température.

Cas particuliers :

Pour les éléments, autres que les gaz nobles, dont le corps simple a une température d'ébullition, sous 1 bar, inférieure à 25 °C, l'état de référence est le gaz parfait diatomique sous 1 bar, quelle que soit la température (c'est-à-dire dès 0 K). C'est le cas pour les éléments hydrogène, azote, oxygène, fluor et chlore.

Pour le carbone, l'état de référence est le graphite à toute température.

Dans le cas où il existe plusieurs corps simples stables de l'élément à l'état gazeux, l'état de référence est la forme de plus faible atomicité, présente en quantité notable à l'ébullition, sous 1 bar.

Exemple :

• Pour l'oxygène, l'état de référence est le dioxygène O_2 et non le trioxygène O_3 ou le monooxygène O, car ces espèces ne sont pas stables par rapport à O_2.

• Pour le sodium au-dessus de sa température d'ébullition, l'état de référence est le gaz parfait monoatomique Na, et non Na_2, moins abondant.

• Pour le soufre et le phosphore, au-dessus de leur température d'ébullition, l'état de référence est le gaz parfait diatomique, respectivement S_2 et P_2, alors que leurs cristaux comportent respectivement des molécules S_8 et P_4.

2.3.3. Énergie interne standard et enthalpie standard d'un système

L'énergie interne standard U^0 et l'enthalpie standard H^0 d'un système sont les valeurs de l'énergie interne et de l'enthalpie du système lorsque chacun de ses constituants est dans son état standard.

$$U^0(T, n_1, n_2, \ldots, n_i) = \sum_i n_i \cdot U^0_{m,i}(T) \quad \text{et} \quad H^0(T, n_1, n_2, \ldots, n_i) = \sum_i n_i \cdot H^0_{m,i}(T)$$

Pour les constituants considérés cette année, l'état standard est l'état de corps pur sous la pression p^0.

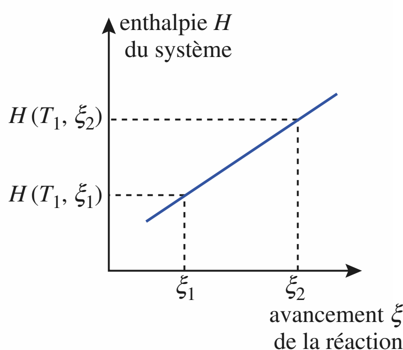
Avec les approximations précédentes (gaz assimilé à des gaz parfaits, phases condensées pures dont le volume est invariable), on peut confondre U^0 et U de même que H^0 et H.

$$U(T, V, n_1, n_2, \ldots, n_i) \approx U^0(T, n_1, n_2, \ldots, n_i) = \sum_i n_i \cdot U^0_{m,i}(T) \qquad (15.8)$$

$$H(T, p, n_1, n_2, \ldots, n_i) \approx H^0(T, n_1, n_2, \ldots, n_i) = \sum_i n_i \cdot H^0_{m,i}(T) \qquad (15.9)$$

2.4 • Énergie interne et enthalpie d'un système fermé en réaction chimique

2.4.1. Grandeurs standard U^0 et H^0



Doc. 7 À température constante, l'enthalpie d'un système fermé en réaction chimique peut être considérée comme une fonction affine de l'avancement ξ de la réaction.

Soit un système fermé constitué des espèces B_1, B_2, … dont les quantités de matière respectives sont n_{01}, n_{02}, ... Supposons ce système siège d'une réaction chimique d'équation :

$$0 = \sum_i \nu_i . B_i$$

Soit ξ l'avancement de cette réaction dans le système ; pour tout constituant B_i, la quantité de matière n_i s'exprime par (*cf. chap.* 3 § 1.3.3.) :

$$n_i = n_{0i} + \nu_i . \xi$$

Nous venons de voir que les grandeurs standard d'un système sont données par :

$$U^0(T, n_1, n_2, .., n_i) = \sum_i n_i . U^0_{m,i}(T) \quad \text{et} \quad H^0(T, n_1, n_2, .., n_i) = \sum_i n_i . U^0_{m,i}(T)$$

Nous en déduisons :

$$U^0 = \sum_i (n_{0i} + \nu_i . \xi) . U^0_{m,i}(T) \quad \text{et} \quad H^0 = \sum_i (n_{0i} + \nu_i . \xi) . U^0_{m,i}(T)$$

À température constante, l'énergie interne standard et l'enthalpie standard d'un système fermé en réaction chimique sont des fonctions affines de l'avancement de la réaction (*doc.* 7).

2.4.2. *U* et *H*

Avec les approximations précédentes (gaz assimilé à des gaz parfaits ; phases condensées pures dont le volume est invariable), on peut confondre U^0 et U, de même que H^0 et H.

$$U(T, V, n_1, n_2, \dots, n_i) \approx U^0(T, n_1, n_2, \dots, n_i) = \sum_i (n_{0i} + \nu_i . \xi) . U^0_{m,i}(T) \qquad (15.10)$$

$$H(T, p, n_1, n_2, \dots, n_i) \approx H^0(T, n_1, n_2, \dots, n_i) = \sum_i (n_{0i} + \nu_i . \xi) . H^0_{m,i}(T) \qquad (15.11)$$

À température constante, l'énergie interne et l'enthalpie d'un système fermé en réaction chimique peuvent être considérées comme des fonctions affines de l'avancement de la réaction.

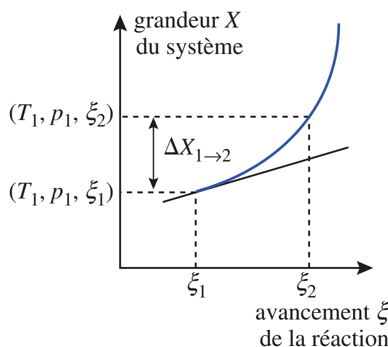
3 Enthalpie et énergie interne de réaction

3.1 • Définition générale d'une grandeur de réaction

■ Soit un système chimique en réaction chimique et X une grandeur extensive de ce système. L'équation de la réaction étant établie, l'avancement ξ correspondant peut être défini. La grandeur X du système est alors une fonction des paramètres physiques T et p, et de l'avancement ξ.

Les variables T et p étant bloquées, la dérivée partielle de X par rapport à ξ est, par définition, la grandeur X de réaction. Elle est notée $\Delta_r X$:

$$\Delta_r X = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi}\right)_{T,p} \qquad (15.12)$$



Doc. 8 Distinction entre $\Delta_r X$ et $\Delta X_{1\to 2}$.
Au cours d'une transformation se déroulant à T et p constants :
- $\Delta X_{1\to 2} = X(2) - X(1) = X(T_1, p_1, \xi_2) - X(T_1, p_1, \xi_1)$
- $\Delta_r X(1) = \left(\dfrac{\partial X}{\partial \xi}\right)_{T,p}$ pour $\xi = \xi_1$

représente la pente de la tangente à la courbe au point d'abscisse ξ_1.

■ La définition des grandeurs de réaction fait intervenir ξ ; or ξ dépend de l'écriture de l'équation. **Les grandeurs de réaction sont donc associées à une équation de réaction.** Multiplier les coefficients de cette équation par λ entraîne la multiplication par λ des grandeurs de réaction.

D'après sa définition, **la grandeur de réaction $\Delta_r X$ a la dimension de X divisée par une quantité de matière (d'avancement).**

Les grandeurs de réaction dépendent de l'état physique des différents constituants : il est donc nécessaire de préciser cet état ; on utilise les notations (s), (ℓ) et (g) pour indiquer les états solide, liquide et gazeux.

■ Le symbole Δ_r représente l'opérateur $\left(\dfrac{\partial}{\partial \xi}\right)_{T,p}$, dérivée partielle par rapport à ξ, T et p étant bloquées. Ce symbole ne doit pas être confondu avec Δ qui représente la variation de la grandeur X entre deux états du système.

Le symbole Δ_r est défini pour chaque état du système alors que le symbole Δ n'a de sens qu'entre deux états du système (*doc.* 8).

$\Delta_r X(1) = \left(\dfrac{\partial X}{\partial \xi}\right)_{T,p}$ dans l'état (1) est défini par le triplet (T_1, p_1, ξ_1) alors que $\Delta X_{1\to 2} = X_2 - X_1 = X(T_2, p_2, \xi_2) - X(T_1, p_1, \xi_1)$ dépend de deux triplets (T_1, p_1, ξ_1) et (T_2, p_2, ξ_2).

À T et p constants, il est possible de calculer $\Delta X_{1\to 2}$ par intégration de $\Delta_r X(\xi)$ entre ξ_2 et ξ_1 :

$$\Delta X_{1\to 2} = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \Delta_r X . \mathrm{d}\xi$$

■ $\Delta_r X$ et $\Delta X_{1\to 2}$ n'ont pas la même dimension : $\Delta_r X$ est une grandeur *intensive* tandis que $\Delta X_{1\to 2}$ est une grandeur *extensive*.

3.2 • Enthalpie standard et énergie interne standard de réaction

3.2.1. Enthalpie standard et énergie interne standard de réaction

Soit H^0 et U^0, l'enthalpie et l'énergie interne standard d'un système fermé en réaction chimique selon une équation donnée ; soit ξ, l'avancement correspondant :

$$U^0 = \sum_i (n_{0i} + \nu_i . \xi) . U^0_{m,\,i}(T) \quad \text{et} \quad H^0 = \sum_i (n_{0i} + \nu_i . \xi) . H^0_{m,\,i}(T)$$

H^0 et U^0 ne dépendent que du paramètre physique T et de l'avancement ξ.
Par définition :

- **L'énergie interne standard de réaction $\Delta_r U^0$ est égale à la dérivée partielle, par rapport à ξ, de l'énergie interne standard U^0 du système, la variable T étant bloquée.**
- **L'enthalpie standard de réaction, $\Delta_r H^0$, est égale à la dérivée partielle, par rapport à ξ, de l'enthalpie standard H^0 du système, la variable T étant bloquée.**

En dérivant par rapport à ξ, les expressions de H^0 et U^0, on obtient les expressions des grandeurs standard de réaction en fonction des grandeurs molaires :

$$\Delta_r H^0 = \left(\frac{\partial H^0}{\partial \xi}\right)_T = \sum_i \nu_i \, . \, H^0_{m,i}(T) \quad \textbf{(15.13)}$$

$$\Delta_r U^0 = \left(\frac{\partial U^0}{\partial \xi}\right)_T = \sum_i \nu_i \, . \, U^0_{m,i}(T) \quad \textbf{(15.14)}$$

Les grandeurs standard de réaction $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r U^0$ ne dépendent que de l'équation écrite et de la température.

3.2.2. Enthalpie et énergie interne de réaction

Soit H et U, l'enthalpie et l'énergie du système précédent :

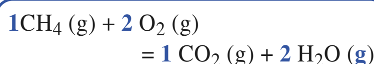
- **L'énergie interne de réaction $\Delta_r U$ est égale à la dérivée partielle, par rapport à ξ, de l'énergie interne U du système, les variables T et p étant bloquées.**
- **L'enthalpie de réaction $\Delta_r H$ est égale à la dérivée partielle, par rapport à ξ, de l'enthalpie H du système, les variables T et p étant bloquées.**

En dérivant, par rapport à ξ, les expressions approchées de H et U, on obtient les expressions de grandeurs de réaction en fonction des grandeurs molaires :

$$\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} \approx \sum_i \nu_i \, . \, H_{m,i}(T) \quad \text{et} \quad \Delta_r U = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,p} \approx \sum_i \nu_i \, . \, U_{m,i}(T)$$

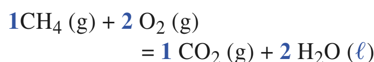
3.2.3. Relation entre enthalpie standard et enthalpie de réaction

En général, les grandeurs de réaction et les grandeurs standard correspondantes sont différentes. Cependant, pour les systèmes considérés cette année, on peut confondre U^0 et U, de même que H^0 et H . Il est donc possible de confondre $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r H$ d'une part, et $\Delta_r U^0$ et $\Delta_r U$ d'autre part.



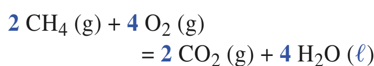
$1CH_4$ (g) + 2 O_2 (g) = 1 CO_2 (g) + 2 H_2O (g)

$\Delta_r H^0 = -\,758{,}23$ kJ . mol^{-1}



$1CH_4$ (g) + 2 O_2 (g) = 1 CO_2 (g) + 2 H_2O (ℓ)

$\Delta_r H^0 = -\,890{,}34$ kJ . mol^{-1}



2 CH_4 (g) + 4 O_2 (g) = 2 CO_2 (g) + 4 H_2O (ℓ)

$\Delta_r H^0 = -\,1\,780{,}68$ kJ . mol^{-1}

Doc. 9 Enthalpies standard de réaction pour l'oxydation complète du méthane à 25 °C.

Pour des systèmes formés de gaz (assimilés à des gaz parfaits) et de phases condensées pures (dont le volume est supposé invariable) :

$$\Delta_r H \approx \Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i \, . \, H^0_{m,i}(T) \quad \textbf{(15.15)}$$

$$\Delta_r U \approx \Delta_r U^0 = \sum_i \nu_i \, . \, U^0_{m,i}(T) \quad \textbf{(15.16)}$$

D'après leurs définitions, $\Delta_r H°$ et $\Delta_r U^0$ sont homogènes à des énergies par mole (d'avancement) : elles sont généralement exprimées en kJ . mol^{-1}.

Les grandeurs de réaction, pour une réaction donnée, dépendent de l'état physique des constituants mis en jeu et de l'équation de celle-ci (*doc.* 9).

4 Étude de $\Delta_r H^0(T)$ et $\Delta_r U^0(T)$

4.1 • Influence de la température

4.1.1. $\Delta_r H^0(T)$

Pour déterminer l'influence de la température sur l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$, calculons sa dérivée par rapport à T.

$$\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i \,.\, H^0_{m,i}(T)\ ;\ \text{donc :}\ \frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \frac{d\left(\sum_i \nu_i \,.\, H^0_{m,i}(T)\right)}{dT} = \sum_i \nu_i \,.\, \frac{dH^0_{m,i}(T)}{dT}$$

La dérivée, sous pression constante $p = p^0$, de l'enthalpie molaire standard du constituant B_i est, par définition, égale à la capacité calorifique molaire standard, sous pression constante, de ce constituant, $C^0_{p\,m,i}$. Donc :

$$\frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \sum_i \nu_i \,.\, C^0_{p\,m,i}$$

La quantité $\sum_i \nu_i \,.\, C^0_{p\,m,i}$ peut être considérée comme la dérivée, par rapport à l'avancement, de la capacité calorifique standard, sous pression constante, du système en réaction chimique :

$$C^0_p = \sum_i n_i \,.\, C^0_{p\,m,i} = \sum_i (n_{0i} + \nu_i \,.\, \xi) \,.\, C^0_{p\,m,i}$$

Dans de nombreux énoncés, l'indice **m** des capacités calorifiques molaires est souvent omis.
L'unité de la grandeur fournie $J \,.\, K^{-1} \,.\, \mathbf{mol^{-1}}$ indique cependant qu'il s'agit bien d'une grandeur **molaire.**

D'après la relation de définition d'une grandeur de réaction **(15.12)**, $\sum_i \nu_i \,.\, C^0_{p\,m,i}$ est la *capacité calorifique standard de réaction, sous pression constante*, $\Delta_r C^0_p$.

$$\Delta_r C^0_p = \sum_i \nu_i \,.\, C^0_{p\,m,i} \qquad \textbf{(15.17)}$$

4.1.2. $\Delta_r U^0(T)$

Pour déterminer l'influence de la température sur l'énergie interne standard de réaction $\Delta_r U^0$, calculons sa dérivée par rapport à T.

$$\Delta_r U^0 = \sum_i \nu_i \,.\, U^0_{m,i}(T)$$

donc :

$$\frac{d\Delta_r U^0}{dT} = \frac{d\left(\sum_i \nu_i \,.\, U^0_{m,i}(T)\right)}{dT} = \sum_i \nu_i \,.\, \frac{dU^0_{m,i}(T)}{dT}$$

La dérivée, sous pression constante $p = p^0$, de l'énergie interne molaire standard du constituant B_i n'est pas, en général, égale à la capacité calorifique molaire standard, à volume constant, de ce constituant, C^0_{vi}.

$$C^0_{v\,m,i} = \left(\frac{\partial U^0_{m,i}}{\partial T}\right)_V \neq \left(\frac{\partial U^0_{m,i}}{\partial T}\right)_p$$

Cependant, dans le cadre de l'approximation qui consiste à considérer que les énergies internes molaires ne dépendent **que** de la température, les deux dérivées partielles de U ne peuvent plus être distinguées et l'on a :

$$C^0_{v\,m,i} \approx \frac{dU^0_{m,i}}{dT}$$

Donc : $$\frac{d\Delta_r U^0}{dT} \approx \sum_i \nu_i \cdot C^0_{v\,m,i} = \Delta_r C^0_v$$

La quantité $\sum_i \nu_i \cdot C_{v\,m,}$ est appelée *capacité calorifique standard de réaction à volume constant*.

4.1.3. Lois de Kirchhoff (*)

(*) Historiquement les relations **(15.18)** et **(15.19)** ont été présentées comme des lois. Elles sont aujourd'hui le résultat de démonstrations (*§ 4.1.1.* et *§ 4.1.2.*).

L'influence de la température sur $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r U^0$ est résumée par les deux **lois de Kirchhoff.**

***Lois de Kirchhoff* :**

La dérivée par rapport à la température de l'enthalpie standard de réaction, $\Delta_r H^0$ (respectivement l'énergie interne standard de réaction, $\Delta_r U^0$) est égale à la capacité calorifique standard de réaction sous pression constante $\Delta_r C^0_p$ (respectivement à volume constant, $\Delta_r C^0_v$) :

$$\frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \sum_i \nu_i \cdot C^0_{p\,m,i} = \Delta_r C^0_p \qquad \textbf{(15.18)}$$

$$\frac{d\Delta_r U^0}{dT} \approx \sum_i \nu_i \cdot C^0_{v\,m,i} = \Delta_r C^0_v \qquad \textbf{(15.19)}$$

Si les capacités calorifiques des différents constituants sont connues, il est possible de calculer les capacités calorifiques standard de réaction.

4.2 • Rappel sur les capacités calorifiques

4.2.1. Propriétés générales

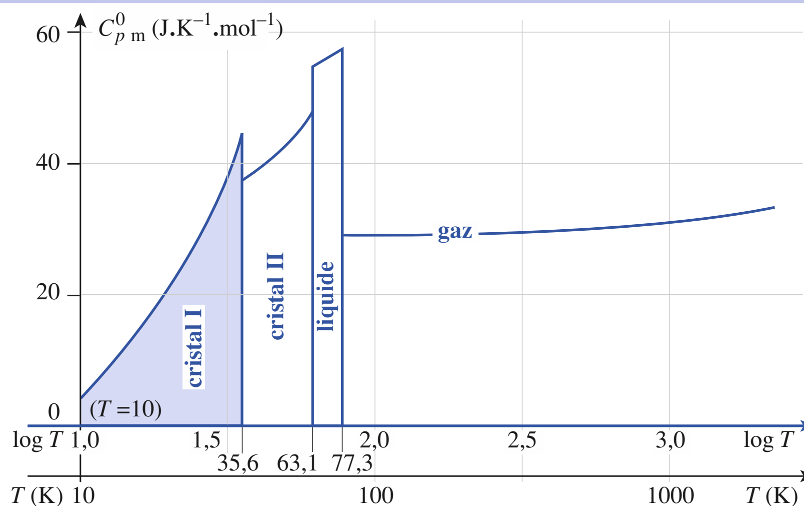
Les capacités calorifiques de nombreux corps purs ont été déterminées par des expériences de Physique et sont tabulées. Comme il est plus facile de déterminer, pour les phases condensées, les capacités calorifiques sous pression constante, ce sont généralement ces grandeurs qui sont fournies.

L'expérience montre que :

• ces quantités sont pratiquement indépendantes de la pression et nous confondrons donc $C^0_{p\,m}$ et $C_{p\,m}$;

• pour tous les corps purs, quel que soit leur état physique, $C^0_{p\,m}$ est positive ; elle croît généralement quand la température croît ;

• pour un corps pur donné, $C^0_{p\,m}$ dépend de l'état physique (*doc.* 10).



Doc. 10 Variation de C^0_p pour le diazote. La capacité calorifique standard sous pression constante d'un corps pur dépend de l'état physique du corps pur et de la température.

4.2.2. Cas des gaz

■ Pour un gaz (assimilé à un gaz parfait), la relation de MAYER relie les capacités calorifiques molaires $C^0_{v\,\mathrm{m}}$ et $C^0_{p\mathrm{m}}$:

$$C^0_{p\,\mathrm{m}} - C^0_{v\,\mathrm{m}} = R \qquad (15.20)$$

R étant la constante molaire des gaz parfaits.

■ Pour un gaz, $C^0_{p\mathrm{m}}$ dépend fortement de l'atomicité des molécules : elle croît quand l'atomicité croît.

• Pour les gaz monoatomiques, $C^0_{p\mathrm{m}}$ est indépendant de T et égale à $\frac{5}{2}R$.

• Pour les gaz diatomiques, $C^0_{p\mathrm{m}}$ croît avec T ; mais, entre 250 K et 700 K, elle reste voisine de $\frac{7}{2}R$.

4.3 • Calcul de $\Delta_r H^0(T)$; approximation d'Ellingham

À partir de $\Delta_r C^0_p = \sum_i \nu_i \,.\, C^0_{p\,\mathrm{m},i}$, on peut alors calculer l'enthalpie $\Delta_r H^0$ à une température T_2 connaissant ces grandeurs à une température T_1.

$$\Delta_r H^0(T_2) = \Delta_r H^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C^0_p\,(T)\,.\,\mathrm{d}T \qquad (15.21)$$

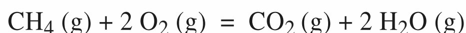
Une des erreurs les plus fréquentes dans un calcul de ce genre est de mélanger les unités dans la formule **(15.21)** : le résultat du calcul de l'intégrale est en J . mol^{-1} tandis que les enthalpies standard de réaction sont en général fournies en kJ . mol^{-1}.

Selon le degré de précision recherché, on considère les capacités calorifiques comme indépendantes de la température ou comme des fonctions de la température. Dans ce qui suit, nous considérerons sauf avis contraire, les capacités calorifiques comme indépendantes de la température.

APPLICATION 1

Variation de l'enthalpie standard de combustion du méthane avec la température

Déterminer l'enthalpie standard de la réaction à 1 500 °C pour la combustion du méthane selon le bilan :



$$CH_4\,(g) + 2\,O_2\,(g) \;=\; CO_2\,(g) + 2\,H_2O\,(g)$$

sachant que pour cette réaction à 25 °C :

$$\Delta_r H^0 = -\,758{,}2\ \mathrm{kJ\,.\,mol^{-1}}$$

Données :

espèces	CH_4(g)	H_2O(g)	O_2(g)	CO_2(g)
$C^0_{p\mathrm{m}}$ (J . K^{-1} . mol^{-1})	35,3	33,6	29,9	37,1

• Calculons $\Delta_r C^0_p$, capacité calorifique standard de réaction sous pression constante grâce à la relation :

$$\Delta_r C^0_p = \sum_i \nu_i \,.\, C^0_{p\,\mathrm{m},i}$$

$$\Delta_r C^0_p = -\,C_p(CH_4) - 2\,C_p(O_2) + C_p(CO_2) + 2\,C_p(H_2O)$$

$$\Delta_r C^0_p = 9{,}2\ \mathrm{J\,.\,K^{-1}\,.\,mol^{-1}}$$

• Exprimons les températures en kelvin :

$$T_1 = 298\ \mathrm{K}\ ;\ T_2 = 1\,773\ \mathrm{K}$$

$$\int_{298}^{1173} \Delta_r C^0_p\,.\,\mathrm{d}T = 9{,}2 \times (1\,773 - 298)$$
$$= 13{,}6\,.\,10^3\ \mathrm{J\,.\,mol^{-1}}$$
$$= +\,13{,}6\ \mathrm{kJ\,.\,mol^{-1}}$$

$$\mathbf{\Delta_r H^0(1\,773\ K)} = -\,758{,}2 + 13{,}6$$
$$= \mathbf{-\,744{,}6\ kJ\,.\,mol^{-1}}$$

Nous remarquons sur cet exemple que la variation relative de l'enthalpie standard de réaction n'est que 14 / 758 ≈ 1,8 % pour une variation de température de près de 1 500 K.

Le résultat mis en évidence dans l'application est assez général :

Si l'intervalle de température considéré est étroit, et en l'absence de changements d'état de l'une des espèces, on peut négliger les variations des enthalpies (et des énergies internes) standard de réaction avec la température.

Cette approximation est connue sous le nom d'approximation d'Ellingham.

Pour s'entraîner : **ex. 2 et 3**

4.4 • Relation entre $\Delta_r H^0(T)$ et $\Delta_r U^0(T)$

• Calculons la différence $\Delta_r H^0(T) - \Delta_r U^0(T)$:

$$\Delta_r H^0(T) - \Delta_r U^0(T) = \left(\frac{\partial H^0}{\partial \xi}\right)_T - \left(\frac{\partial U^0}{\partial \xi}\right)_T = \left(\frac{\partial (H^0 - U^0)}{\partial \xi}\right)_T$$

D'après **(7.6)** et **(7.7)** : $H^0(T) = \sum_i n_i \,.\, H^0_{m,i}(T)$ et $U^0(T) = \sum_i n_i \,.\, U^0_{m,i}(T)$

$$H^0(T) - U^0(T) = \sum_i n_i \,.\, (H^0_{m,i}(T) - U^0_{m,i}(T))$$

Par définition de l'enthalpie molaire standard : $H^0_{m,i}(T) - U^0_{m,i}(T) = p^0 \,.\, V^0_{m,i}(T)$

$$\sum_i n_i \,.\, (H^0_{m,i}(T) - U^0_{m,i}(T)) = \sum_i n_i \,.\, p^0 \,.\, V^0_{m,i}(T) = p^0 \,.\, \sum_i n_i \,.\, V^0_{m,i}(T)$$

• Considérons le cas général où le système comporte une phase gazeuse et une ou plusieurs phases condensées pures (*doc.* 11) ; distinguons les constituants gazeux et les constituants appartenant à une phase condensée :

$$\sum_i n_i \,.\, V^0_{m,i}(T) = \sum_{i,\text{ gaz}} n_i \,.\, V^0_{m,i}(T) + \sum_{i,\text{ cond}} n_i \,.\, V^0_{m,i}(T) = V^0_{\text{gaz}}(T) + V^0_{\text{cond}}(T) \approx V^0_{\text{gaz}}(T)$$

$$\sum_i n_i \,.\, (H^0_{m,i}(T) - U^0_{m,i}(T)) = p^0 \,.\, \sum_i n_i \,.\, V^0_{m,i}(T) \approx p^0 \,.\, V^0_{\text{gaz}}(T)$$

D'après l'équation d'état des gaz parfaits et en notant n_{gaz} la quantité totale de matière gazeuse du système :

$$p^0 \,.\, V^0_{\text{gaz}}(T) = n_{\text{gaz}} \,.\, R \,.\, T$$

Cette formule reste bien sûr applicable aux systèmes ne comportant que des gaz, n_{gaz} étant alors égal à la quantité totale de matière du système. Elle est également applicable aux systèmes ne comportant que des phases condensées : la différence $(H^0 - U^0)$ est alors négligeable tandis que n_{gaz} est nul. Dans un système quelconque :

$$\boldsymbol{H^0 - U^0 = p^0 \,.\, V^0 \approx n_{\text{gaz}} \,.\, R \,.\, T}$$

• Exprimons la quantité totale de gaz, n_{gaz} :

$$n_{\text{gaz}} = \sum_{i,\text{ gaz}} n_i(\xi) = \sum_{i,\text{ gaz}} (n_{0i} + \nu_i \,.\, \xi)$$

• Alors :

$$\Delta_r H^0(T) - \Delta_r U^0(T) = \left(\frac{\partial (H^0 - U^0)}{\partial \xi}\right)_T = \left(\frac{\partial \left(\sum_{i,\text{ gaz}} (n_{0i} + \nu_i \,.\, \xi) \,.\, R \,.\, T\right)}{\partial \xi}\right)_T$$

$$= \sum_{i,\text{ gaz}} \nu_i \,.\, R \,.\, T$$

$$\boldsymbol{\Delta_r H^0(T) - \Delta_r U^0(T) \approx R \,.\, T \,.\, \sum_{i,\text{ gaz}} \nu_i} \qquad \textbf{(15.22)}$$

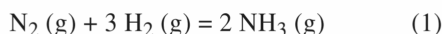
Le volume des phases condensées est très inférieur à celui des gaz. À titre d'exemple, une mole d'eau à 0 °C sous 101,3 kPa occupe :
– 19,6 mL à l'état de glace ;
– 18 mL à l'état liquide ;
– 22,4 . 10^3 mL à l'état de vapeur.

Doc. 11 Volume molaire de l'eau.

APPLICATION 2

Relation entre $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r U^0$

Déterminer, à 400° C, *les énergies internes standard des réactions* (1) *et* (2) *:*



$$N_2\,(g) + 3\,H_2\,(g) = 2\,NH_3\,(g) \qquad (1)$$



$$UO_3\,(s) + H_2\,(g) = UO_2\,(s) + H_2O\,(g) \qquad (2)$$

sachant qu'à cette température :

$$\Delta_{r1}H^0 = -\,109{,}0 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_{r2}H^0 = -\,104{,}0 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

• Pour la réaction (1) :

$$\sum_{i,\text{gaz}} \nu_i = -\,2$$

À 400 °C = 673 K :

$$\sum_{i,\text{gaz}} \nu_i \,.\, R \,.\, T = -11{,}2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_{r1}U^0(T) = \Delta_{r1}H^0(T) - \sum_{i,\text{gaz}} \nu_i \,.\, R \,.\, T$$

$$\mathbf{\Delta_{r1}U^0(673\ K)} = -\,109{,}0 + 11{,}2 = \mathbf{-\,97{,}8\ kJ.mol^{-1}}$$

• Pour la réaction (2) :

$$\sum_{i,\text{gaz}} \nu_i = 0$$

Donc :

$$\mathbf{\Delta_{r2}U^0(673\ K)} = \Delta_{r2}H^0(673\text{ K}) = \mathbf{-\,104{,}0\ kJ.mol^{-1}}$$

Pour s'entraîner : ex. 4

5 Effets thermiques d'une réaction

5.1 • Système évoluant de manière monotherme

• Tranformation *monotherme* : transformation au cours de laquelle le système n'échange de chaleur qu'avec une seule source de chaleur.

• Transformation *isotherme* : transformation au cours de laquelle le système garde une température constante, égale à celle de la source avec laquelle il est en contact thermique.

5.1.1. Système évoluant en réacteur monobare et monotherme

Un système est contenu dans un récipient fermé par un piston mobile sans frottement dont les parois sont constituées d'un matériau bon conducteur de la chaleur ; le milieu extérieur garde une température et une pression constantes, T_{ext} et p_{ext} : il joue le rôle de thermostat et d'un pressostat (*doc.* 12).

À l'instant origine, on enferme, dans ce récipient, les quantités de matière n_1, n_2, … des constituants B_1, B_2, … tous à la température T_{ext}. Ces corps sont susceptibles de réagir selon la réaction chimique d'équation :

$$0 = \sum_i \nu_i \,.\, B_i$$

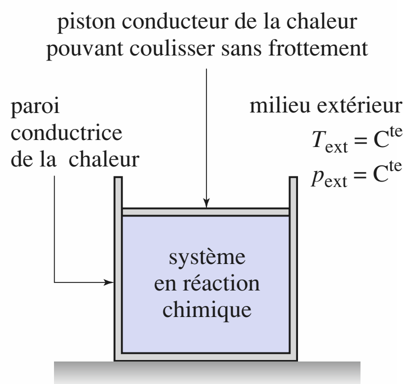
Pendant la durée de la réaction, la température et la pression du système peuvent varier. Quand l'évolution du système est achevée, l'avancement est passé de la valeur $\xi_1 = 0$ à la valeur ξ_2 et le système est à nouveau en équilibre thermique et mécanique avec le milieu extérieur.

état initial :	ξ_1	$T_1 = T_{ext}$	$p_1 = p_{ext}$	V_1
état final :	ξ_2	$T_2 = T_{ext}$	$p_2 = p_{ext}$	V_2

Appliquons le Premier Principe au système entre ces états ; d'après **(15.3)** :

$$\Delta H_{1\to 2} = H_2 - H_1 = Q_{p1\to 2}$$

H étant une fonction d'état, calculons $\Delta H_{1\to 2}$ le long d'un chemin quelconque à condition que ses extrémités soient les mêmes que celles de la transformation réelle.



Doc. 12 Schématisation d'un système chimique évoluant de manière monobare et monotherme.

Choisissons, puisque $T_1 = T_2 = T_{ext}$ et $p_1 = p_2 = p_{ext}$, un chemin isotherme et isobare, c'est-à-dire tel qu'à tout instant de date t, $T(t) = T_{ext}$ et $p(t) = p_{ext}$.

En général : $$\mathrm{d}H(T, p, \xi) = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,\,\xi} . \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,\,\xi} . \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,\,p} . \mathrm{d}\xi$$

Le long de ce chemin, T et p sont constants donc $\mathrm{d}T = \mathrm{d}p = 0$. Alors :

$$\mathrm{d}H(T, p, \xi) = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,\,p} . \mathrm{d}\xi = \Delta_r H . \mathrm{d}\xi$$

Donc : $$\Delta H_{1\to2} = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \Delta_r H . \mathrm{d}\xi$$

Nous avons admis que pour les systèmes considérés en classe de première année :

$$\Delta_r H(T) \approx \Delta_r H^0(T)$$

Pour le chemin considéré, T est constant, $\Delta_r H^0$ est donc constant :

$$\int_{\xi_1}^{\xi_2} \Delta_r H . \mathrm{d}\xi \approx \Delta_r H^0 . (\xi_2 - \xi_1)$$

Au cours d'une réaction se déroulant de manière monobare et monotherme entre deux états d'équilibre thermique et mécanique, le transfert thermique $Q_{p1\to2}$ entre le système et le milieu extérieur est une fonction affine de l'avancement de la réaction.

$$Q_{p1\to2} = \Delta H_{1\to2} \approx \int_{\xi_1}^{\xi_2} \Delta_r H^0 . \mathrm{d}\xi = \Delta_r H^0 . (\xi_2 - \xi_1) \qquad (15.23)$$

5.1.2. Réaction endo- ou exothermique

■ $(\xi_1 - \xi_1)$ étant positif, le signe de $Q_{p1\to2}$ est le même que celui de $\Delta_r H^0$. Or $Q_{p1\to2}$ est une grandeur mesurable par calorimétrie (*cf.* § 1.2.2). On peut donc déterminer le caractère énergétique de la réaction :

Si $Q_{p1\to2}$ est positif, c'est-à-dire si le système reçoit de la chaleur au cours de la réaction monobare et monotherme, alors $\Delta_r H^0$ est positif et l'enthalpie du système augmente au cours de la réaction : la réaction est dite **endothermique**.

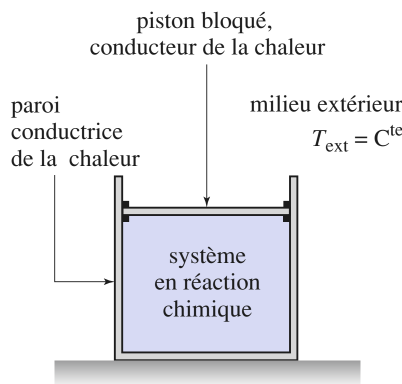
Si $Q_{p1\to2}$ est négatif, c'est-à-dire si le système fournit de la chaleur au milieu extérieur au cours de la réaction monobare et monotherme, alors $\Delta_r H^0$ est aussi négatif et l'enthalpie du système diminue au cours de la réaction : la réaction est **exothermique**.

$\Delta_r H^0 > 0$: réaction endothermique ;
$\Delta_r H^0 < 0$: réaction exothermique.

Une réaction *endothermique* est caractérisée par une enthalpie standard de réaction positive ; une réaction *exothermique* est caractérisée par une enthalpie standard de réaction négative.

■ **Cas d'un système évoluant en réacteur isochore et monotherme**

Il arrive fréquemment que le système réactionnel soit enfermé dans un récipient de volume constant V_0 : le réacteur est alors dit *isochore*. Si les parois sont constituées d'un matériau bon conducteur de la chaleur et que le milieu extérieur garde une température constante T_{ext}, l'évolution du système est *isochore et monotherme* (*doc.* 13).



Doc. 13 Schématisation d'un système chimique évoluant de manière isochore et monotherme.

Quel serait, dans ce cas, le transfert thermique du système au cours de l'évolution de l'état 1 à l'état 2 ?

état initial :	ξ_1	$T_1 = T_{ext}$	$V_1 = V_0$
état final :	ξ_2	$T_2 = T_{ext}$	$V_2 = V_0$

En appliquant le Premier Principe au système entre ces états, puis en procédant comme au *paragraphe* 5.1.1., on établit alors :

Au cours d'une réaction se déroulant de manière isochore et monotherme entre deux états d'équilibre thermique, le transfert thermique $Q_{v1\rightarrow 2}$ entre le système et le milieu extérieur est une fonction affine de l'avancement de la réaction.

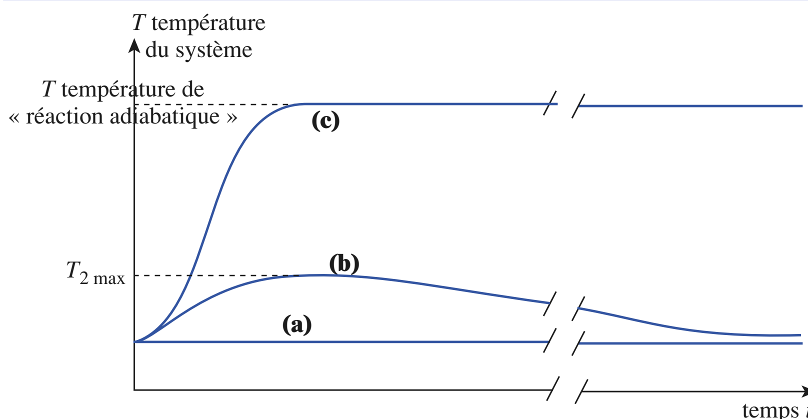
$$Q_{v1\rightarrow 2} = \Delta U_{1\rightarrow 2} \approx \int_{\xi_1}^{\xi_2} \Delta_r U^0 . \mathrm{d}\xi = \Delta_r U^0 . (\xi_2 - \xi_1) \qquad (15.24)$$

5.2 • Température maximale d'un système en réaction chimique

5.2.1. Problème

Dans les situations que nous avons analysées, le système évoluait de manière monotherme et nous avons effectué le bilan entre deux états où la température était la même. Nous ne nous sommes pas préoccupés du rôle du paramètre temps dans cette évolution. Or, en pratique, les effets d'un système en réaction chimique exothermique sur son environnement (l'*extérieur* du système) dépendent fortement de la compétition entre la transformation d'énergie interne chimique en énergie interne thermique et le transfert thermique vers le milieu extérieur.
Si nous voulons essayer de suivre l'évolution réelle du système, il nous faut modéliser les échanges thermiques avec le milieu extérieur.

• Si ces échanges sont instantanés, la température du système reste constante (courbe (a), *doc.* 14) : l'évolution du système est isotherme et l'état final est le même que celui d'une transformation monotherme.
• Si ces échanges sont nuls, parce que la paroi est adiabatique, la température du système s'élève (car la réaction est exothermique) et tend vers une valeur appelée *température de réaction adiabatique* (courbe (c), *doc.* 14).
• La plupart des situations réelles sont intermédiaires entre ces deux situations : la réaction chimique est achevée avant que l'équilibre thermique avec le milieu extérieur ne soit atteint (courbe (b), *doc.* 14) ; la température maximale qu'atteint le système au cours de son évolution est alors inférieure à la *température de réaction adiabatique*, tandis que la quantité de chaleur que cède le système au milieu extérieur est, en valeur absolue, inférieure à celle qu'il cèderait au cours d'une évolution isotherme.
La *température de réaction adiabatique*, qui est la température maximale que peut atteindre le système en réaction chimique, est donc un paramètre intéressant à calculer. C'est ce que nous allons faire dans le paragraphe qui suit.



Doc. 14 Selon les conditions de transfert thermique, un même système peut évoluer différemment :
a) transfert thermique instantané : la transformation est isotherme ;
b) transfert thermique lent : la transformation est monotherme ;
c) transfert thermique infiniment lent : la transformation est adiabatique.

5.2.2. Températures de flamme adiabatiques

Par définition :

La température de flamme adiabatique est la température de réaction adiabatique d'un système qui évolue sous pression constante.

L'*application* 3 en donne un exemple de calcul.

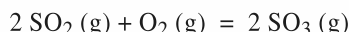
Remarque

On appelle « température d'explosion adiabatique » la température de réaction adiabatique d'un système qui évolue à volume constant.

APPLICATION 3

Température de flamme adiabatique

Partant d'un mélange d'une mole de dioxyde de soufre pour 4 moles d'air (20 % O_2 et 80 % N_2), initialement à 298 K, on réalise, dans un réacteur adiabatique et isobare, la conversion totale de SO_2 en SO_3 selon la réaction d'équation :



$$2\,SO_2\,(g) + O_2\,(g) = 2\,SO_3\,(g)$$

1) *Quelle est la composition du système dans l'état final ?*

2) *Quelle est la température T_f du système dans l'état final ?*

Données : C^0_{pm}, capacité calorifique molaire standard à pression constante :

espèces	O_2 (g)	N_2 (g)	SO_2 (g)	SO_3 (g)
C^0_{pm} ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	34,2	31,2	51,1	76,6

L'enthalpie standard de réaction à 298 K est :

$$\Delta_r H^0 = -\,197{,}6\ kJ.mol^{-1}$$

1) • Soit n_1 la quantité initiale de dioxyde de soufre ; la quantité initiale d'air est quatre fois plus grande, ce qui correspond à $0{,}80\,n_1$ de dioxygène et $3{,}20\,n_1$ de dioxygène.

Pour un avancement ξ, la composition du système est la suivante :

$\boldsymbol{n(SO_2) = n_1 - 2\xi}$; $\boldsymbol{n(O_2) = 0{,}8\,n_1 - \xi}$

$\boldsymbol{n(N_2) = 3{,}2\,n_1}$; $\boldsymbol{n(SO_3) = +\,2\xi}$

• La conversion est totale et SO_2 est le réactif limitant :

$$\boldsymbol{\xi_2 = \xi_{max} = n_1/2}$$

La composition finale est donc la suivante :

$\boldsymbol{n(SO_2) = 0\ ;\ n(O_2) = 0{,}3n_1\ ;\ n(N_2) = 3{,}2n_1\ ;\ n(SO_3) = n_1}$

2) • La transformation du système est isobare :

$$Q = \Delta H$$

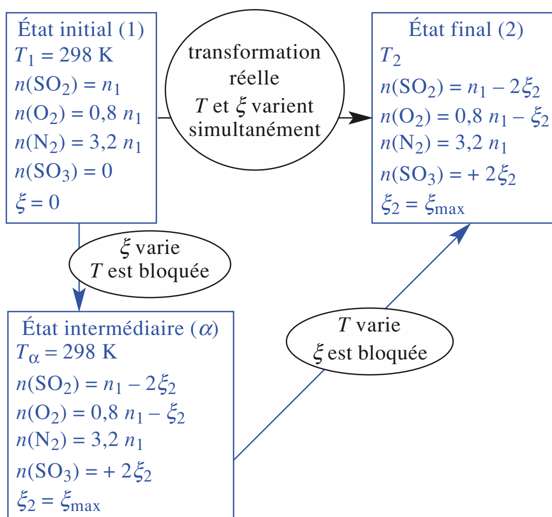
Elle est aussi est adiabatique : $Q = 0$.

Au cours de cette transformation, l'enthalpie du système reste constante ; la température et l'avancement varient simultanément.

• Utilisons le caractère de fonction d'état de l'enthalpie. Considérons un chemin fictif en deux étapes telles que, au cours de chacune d'elles, un seul des paramètres T ou ξ varie.

L'ordre de ces deux étapes (réaction, puis échauffement du mélange obtenu ou échauffement du mélange initial, puis réaction) est, *a priori*, quelconque ; seules des raisons pratiques peuvent inciter à choisir un chemin plutôt que l'autre.

L'énoncé donne l'enthalpie de réaction à 298 K et nous pouvons calculer la capacité calorifique du mélange réactionnel après réaction. Considérons donc le chemin suivant (*doc.* 15) :



Doc. 15 Décomposition de la transformation réelle (en noir) en deux étapes (en bleu).

• $\Delta H_{1\to\alpha} = \Delta H^0_{1\to\alpha}$ puisque l'enthalpie d'un système est indépendante de la pression.

Or : $\Delta H^0_{1\to\alpha} = (\xi_2 - \xi_1) \, . \, \Delta_r H^0(T_1)$

Donc : $\Delta H_{1\to\alpha} = (\xi_2 - \xi_1) \, . \, \Delta_r H^0(T_1)$

Donc : $\Delta H_{1\to\alpha} = -\,0{,}5 \, . \, n_1 \, . \, 197{,}6 \text{ kJ}$

• La deuxième étape correspond à une transformation physique, l'échauffement du système obtenu à la fin de l'étape $1\to\alpha$. Soit $C_p(\xi_2)$ la capacité calorifique sous pression constante du système après l'achèvement de la réaction chimique :

$$\Delta H_{\alpha\to 2} = \int_{T_1}^{T_2} C_p(\xi_2) \, . \, \mathrm{d}T$$

T_2 est inconnue mais $C_p(\xi_2)$ peut être calculée puisque la composition du système est connue :

$$C_p(\xi_2) = n_1 \, . \, (C_p^0(SO_3) + 0{,}3\ C_p^0(O_2) + 3{,}2\ C_p^0(N_2))$$
$$= n_1 \, . \, 186{,}7 \text{ J} \, . \, \text{K}^{-1}$$

Donc :

$$\Delta H_{\alpha\to 2} = \int_{T_1}^{T_2} C_p(\xi_2) \, . \, \mathrm{d}T = 186{,}7 n_1 \, . \int_{T_1}^{T_2} \mathrm{d}T$$

$$\Delta H_{\alpha\to 2} = n_1 \, . \, (186{,}7) \, . \, (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H_{\alpha\to 2} = n_1 \, . \, (186{,}7 \, . \, T_2 - 55{,}64 \, . \, 10^3) \text{ J}$$

• Exprimons que la variation globale d'enthalpie du système est nulle : on obtient, après simplification par n_1, une équation du premier degré en T_2 :

$$186{,}7 \, . \, T_2 - 154{,}44 \, . \, 10^3 = 0$$

dont la solution fournit la valeur de la température finale T_2 :

$$\boldsymbol{T_2 = 827 \text{ K}}$$

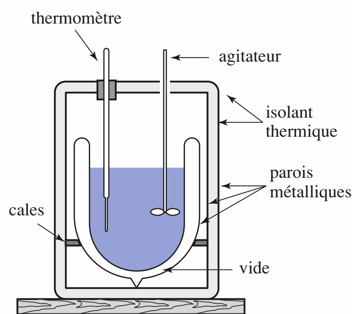
La réaction se déroulant sous pression constante, T_2 est la « température de flamme adiabatique » du système.

Pour s'entraîner : **ex. 5 et 6**

6 Détermination des enthalpies de réaction

6.1 • Détermination par calorimétrie

La détermination expérimentale des enthalpies de réaction découle directement de l'application du Premier Principe de la Thermodynamique. On utilise, pour cela, un réacteur adiabatique, soit isochore soit isobare, appelé *calorimètre adiabatique*. Décrivons l'utilisation du calorimètre isobare (*doc.* 16).



Doc. 16 Calorimètre adiabatique isobare.

6.1.1. Déroulement d'une expérience

• On étalonne le calorimètre et ses accessoires par une expérience préalable ; soit $\mathscr{C}_{cal}$ sa capacité calorifique.

• On attend que les différents réactifs, pris séparément, ainsi que le calorimètre soient à l'équilibre thermique à la température T_1.

• On introduit alors les réactifs dans le calorimètre, à l'intérieur duquel règne une pression constante.

• On laisse la réaction, supposée totale, se dérouler et le système (mélange réactionnel et calorimètre) atteindre l'équilibre thermique interne : on mesure T_2, température finale commune du mélange réactionnel et du calorimètre.

6.1.2. Analyse de l'expérience

• On analyse d'abord les échanges du système avec le milieu extérieur.

Le calorimètre ayant des parois adiabatiques, les transferts thermiques entre le système et l'extérieur sont nuls :

$$Q_{1\to 2} = 0$$

L'évolution du système étant isobare, on peut appliquer la relation **(15.3)**

$$\Delta H_{1\to 2} = Q_{1\to 2} = 0$$

Le système, constitué par le mélange réactionnel et le calorimètre, a donc évolué sans variation d'enthalpie.

• On analyse ensuite les transformations internes du système : le calorimètre et ses accessoires n'ont subi qu'une transformation physique : leur température est passée de T_1 à T_2 . Le mélange réactionnel a subi simultanément une transformation chimique et la même transformation physique que le calorimètre.

6.1.3. Calcul des variations d'enthalpie

D'après le caractère extensif de H, la variation d'enthalpie du système est égale à la somme de la variation d'enthalpie du calorimètre et de la variation d'enthalpie du mélange réactionnel :

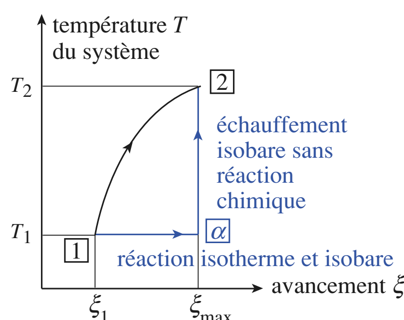
$$\Delta H_{1\to 2} = (\Delta H_{1\to 2})_{\text{cal}} + (\Delta H_{1\to 2})_{\text{mél}}$$

On exprime les variations d'enthalpie correspondant aux différentes parties du système :

• $(\Delta H_{1\to 2})_{\text{cal}} = \mathscr{C}_{\text{cal}} \cdot (T_2 - T_1)$ en supposant $\mathscr{C}_{\text{cal}}$ constante.

• $(\Delta H_{1\to 2})_{\text{mél}}$ a deux causes, la réaction chimique et la variation de température qui se produisent simultanément.

état initial	:	$\xi_1 = 0$	T_1	V_1	p_1
état final	:	$\xi_2 = \xi_{\text{max}}$	T_2	V_2	$p_2 = p_1$



Doc. 17 Décomposition de la transformation réelle (en noir) en deux étapes (en bleu).

Mais H est une fonction d'état dont les variations sont indépendantes du chemin suivi pour relier les deux états considérés : on peut donc calculer $(\Delta H_{1\to 2})_{\text{mél}}$ le long d'un autre chemin que le chemin réel à condition que ses extrémités soient les mêmes que celles de la transformation réelle.

On décompose la transformation réelle en deux étapes (*doc.* 17) :

a) La réaction se déroule à température et pression constantes : il faudrait donc utiliser un autre récipient dont les parois permettent les échanges thermiques avec un thermostat à la température T_1.

état initial (1)	:	$\xi_1 = 0$	T_1	p_1
état intermédiaire (α)	:	$\xi_\alpha = \xi_2$	T_1	$p_\alpha = p_1$

En général :

$$\mathrm{d}H(T, p, \xi) = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,\,\xi} \cdot \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,\,\xi} \cdot \mathrm{d}p + \Delta_r H \cdot \mathrm{d}\xi$$

Le long du chemin $1 \to \alpha$, T et p sont constants, donc $\mathrm{d}T = \mathrm{d}p = 0$.

Alors : $\mathrm{d}H(T, p, \xi) = \Delta_r H \cdot \mathrm{d}\xi$

D'où : $\Delta H_{1\to\alpha} = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \Delta_r H \cdot \mathrm{d}\xi$

Nous avons admis que pour les systèmes considérés en classe de première année :

$$\Delta_r H(T) \approx \Delta_r H^0(T)$$

Pour le chemin considérée, T est constant et égal à T_1, $\Delta_r H^0$ est donc constant :

$$\Delta H_{1\to\alpha} \approx \Delta_r H^0(T_1) \cdot (\xi_2 - \xi_1)$$

b) Le mélange obtenu à l'état (α) effectue, à pression constante, des échanges thermiques avec un thermostat à la température T_2 jusqu'à ce que sa température soit égale à T_2.

état intermédiaire (α) : ξ_2 T_1 $p_\alpha = p_1$

état final (2) : ξ_2 T_2 $p_2 = p_1$

Soit $C_p(\xi_2)$ la capacité calorifique à pression constante du mélange réactionnel obtenu :

$$C_p(\xi_2) = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,\,\xi_2}$$

Le long du chemin $\alpha \to 2$, ξ et p sont constants donc $\mathrm{d}\xi = \mathrm{d}p = 0$. Alors :

$$\mathrm{d}H(T, p, \xi) = C_p(\xi_2).\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,\,\xi}.\mathrm{d}p + \Delta_r H.\mathrm{d}\xi = C_P(\xi_2).\mathrm{d}T$$

Donc :

$$\Delta H_{\alpha\to 2} = \int_{T_1}^{T_2} C_p(\xi_2).\mathrm{d}T \approx C_p(\xi_2).(T_2 - T_1)$$

en supposant $C_p(\xi_2)$ constante dans l'intervalle $(T_1\,;T_2)$.

$$(\Delta H_{1\to 2})_{\text{mél}} = \Delta H_{1\to\alpha} + \Delta H_{\alpha\to 2} = \Delta_r H^0(T_1).(\xi_2 - \xi_1) + C_p(\xi_2).(T_2 - T_1)$$

• *Conclusion :* l'analyse des échanges avec l'extérieur et des processus internes au système conduit à :

$$\Delta H_{1\to 2} \begin{cases} = 0 \\ = \mathscr{C}_{\text{cal}}.(T_2 - T_1) + \Delta_r H^0(T_1).(\xi_2 - \xi_1) + C_p(\xi_2).(T_2 - T_1) \end{cases}$$

soit : $$\Delta_r H^0(T_1) = \frac{(\mathscr{C}_{\text{cal}} + C_p(\xi_2)).(T_2 - T_1)}{\xi_1 - \xi_2} \qquad \textbf{(15.25)}$$

$\mathscr{C}_{\text{cal}}$ a été déterminé par étalonnage préalable du calorimètre ; ξ_2 est connu à partir de la composition initiale du mélange puisque la réaction est supposée totale ; $C_p(\xi_2)$ est connue si l'on connaît les capacités calorifiques molaires à pression constante des différents constituants présents à la fin de la réaction ; la relation **(15.25)** permet donc la détermination de $\Delta_r H^0(T_1)$.

6.1.4. Choix de la réaction

Pour pouvoir être étudiée de cette manière, une réaction chimique doit présenter certaines caractéristiques :

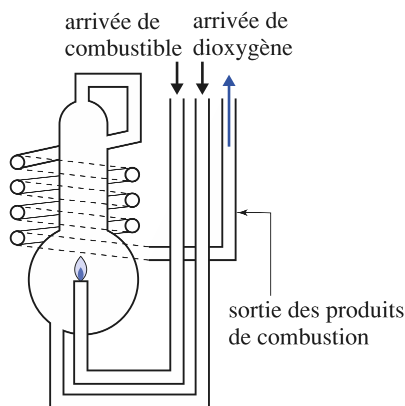
• Elle doit être **unique** : si plusieurs réactions concurrentes se déroulent dans le mélange, l'effet thermique observé résulte de la superposition des effets thermiques de chacune d'elles et le bilan final de matière ne peut être prévu simplement.

• Elle doit être **totale** afin que l'avancement maximal puisse se déduire de la composition du mélange réactionnel initial.

• Elle doit être **rapide** afin que les fuites thermiques, qui sont inévitables mais lentes, puissent être négligées.

Seul un petit nombre de réactions remplit l'ensemble de ces critères ; c'est le cas des réactions d'oxydation par le dioxygène. Les chaleurs d'oxydation sont souvent considérables (plusieurs centaines de kJ.mol^{-1}) et peuvent être déterminées avec une grande précision (0,01 %).

Les réactions de combustion dont le combustible est gazeux sont souvent réalisées sous pression constante dans des *calorimètres à flamme* : ce sont des systèmes ouverts en régime stationnaire (*doc.* 18) ; le principe de la mesure est plus complexe.



Doc. 18 Calorimètre à flamme. Un tel calorimètre est utilisé pour mesurer l'enthalpie de combustion sous pression constante des corps gazeux.

APPLICATION 4

Détermination expérimentale d'une enthalpie de réaction

On introduit dans un calorimètre adiabatique, 150 mL *d'une solution de sulfate de cuivre* (II) *à* 0,200 mol.L^{-1} *et on attend l'établissement de l'équilibre thermique : la température s'étend stabilisée à* 17,82 °C. *On ajoute rapidement une masse de zinc en poudre égale à* 3,2 g, *initialement à la même température, puis on relève la température tout en agitant.*

La réaction d'oxydation du métal zinc par les ions cuivre (II) *est totale et fournit du métal cuivre et des ions zinc* (II). *Au cours de la réaction, la température de l'ensemble passe de* 17,82 °C *à* 27,54 °C.

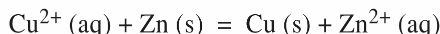
La capacité calorifique du système (calorimètre et mélange réactionnel) est pratiquement confondue avec celle de l'eau qui constitue la solution.

Établir l'équation de la réaction et déterminer l'enthalpie de réaction correspondante.

Données :
Masse molaire : $M(\text{Zn}) = 65{,}4$ g.mol^{-1}.
Capacité calorifique massique de l'eau :

$$c_p = 4{,}18 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$$

• L'équation de la réaction est :



$$Cu^{2+}\ (aq) + Zn\ (s) \ = \ Cu\ (s) + Zn^{2+}\ (aq)$$

• Calculons $\mathscr{C}$, la capacité calorifique à pression constante du système (supposée constante) :

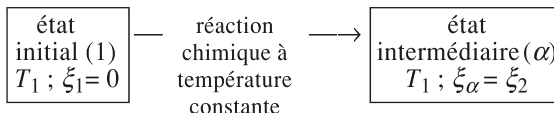
$$\mathscr{C} \approx V(H_2O).\rho(H_2O).c_p$$
$$= 150 \times 1{,}0 \times 4{,}18 = 627 \text{ J.K}^{-1}$$

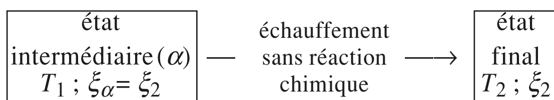
• Déterminons le réactif limitant :

$$n_0(Cu^{2+}) = 0{,}150 \times 0{,}200 = 0{,}030 \text{ mol}$$
$$n_0(Zn) = 3{,}5/\ 65{,}4 = 0{,}049 \text{ mol}$$

L'ion Cu^{2+} est le réactif limitant ; la réaction étant totale : $\xi_2 = \xi_{max} = 0{,}030$ mol

• Décomposons le processus réel selon les deux étapes suivantes :





• Exprimons les variations d'enthalpie du système au cours de chacune d'elles :

$$\Delta H_{1\to\alpha} = \Delta_r H(T_1).(\xi_2 - \xi_1)$$
$$\Delta H_{\alpha\to 2} = \mathscr{C}.(T_2 - T_1)$$

Le calorimètre étant adiabatique et la transformation isobare, la variation d'enthalpie du système est nulle :

$$\Delta H_{1\to 2} = \Delta H_{1\to\alpha} + \Delta H_{\alpha\to 2} = 0$$

La valeur de $\Delta_r H(T_1)$ s'en déduit :

$$\Delta_r H(T_1) \approx \frac{-\mathscr{C}.(T_2 - T_1)}{\xi_2}$$

soit : $\boldsymbol{\Delta_r H(T_1) = -203 \text{ kJ.mol}^{-1}}$

<u>Remarque :</u> *La valeur ainsi déterminée est l'enthalpie de réaction et non pas l'enthalpie standard puisqu'il s'agit d'une réaction en solution.*

Pour s'entraîner : ex. 7

6.2 • Détermination par le calcul

Il n'est pas toujours possible de déterminer expérimentalement $\Delta_r H^0$ ou $\Delta_r U^0$: c'est le cas quand les conditions évoquées au *paragraphe* 6.1.4. ne sont pas remplies ; c'est également le cas lorsque la réaction étudiée ne se produit qu'à température élevée, car les mesures sont alors très imprécises, voire impossibles. Les propriétés des fonctions d'état permettent alors le *calcul* de $\Delta_r H^0$ (et $\Delta_r U^0$) à partir d'enthalpies de réactions connues.

6.2.1. Exemple

■ Au-dessous de 900 °C, la réaction de combustion du carbone donne uniquement, si le dioxygène n'est pas en défaut par rapport au carbone, du dioxyde de carbone selon la réaction (α) d'équation :

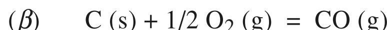


$$(\alpha) \qquad C\ (s) + O_2\ (g) \ = \ CO_2\ (g)$$

On a déterminé, par la méthode exposée ci-dessus, $\Delta_{r\alpha}H^0$ à 298 K :

$$\Delta_{r\alpha}H^0 = -\,393{,}51\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

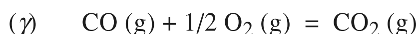
• En revanche, si le dioxygène est en défaut, la combustion fournit un mélange de dioxyde et de monoxyde de carbone CO dont la proportion en CO croît lorsque la température s'élève. Il est alors impossible de déterminer expérimentalement $\Delta_{r\beta}H^0$ pour la réaction (β) d'équation :



$$(\beta) \qquad C\ (s) + 1/2\ O_2\ (g) \ = \ CO\ (g)$$

En effet : CO ne se forme pas ou n'est pas le produit principal aux températures où la mesure est réalisable et la mesure n'est pas réalisable aux températures pour lesquelles CO est le seul produit d'oxydation du carbone.

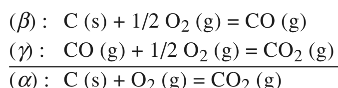
• En revanche, il est possible de préparer du monoxyde de carbone par d'autres réactions et l'on peut réaliser sa combustion en dioxyde de carbone selon la réaction (γ) d'équation :



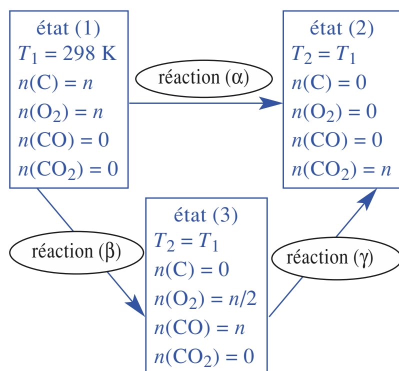
$$(\gamma) \qquad CO\ (g) + 1/2\ O_2\ (g) \ = \ CO_2\ (g)$$

On a déterminé $\Delta_{r\gamma}H^0$ à 298 K :

$$\Delta_{r\gamma}H^0 = -\,282{,}99\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



(β) : $C\ (s) + 1/2\ O_2\ (g) = CO\ (g)$
(γ) : $CO\ (g) + 1/2\ O_2\ (g) = CO_2\ (g)$
(α) : $C\ (s) + O_2\ (g) = CO_2\ (g)$



Doc. 19 La transformation 1→2 peut être considérée comme la somme des transformations 1→3 et 3→2.

■ Notons que la réaction (α) peut être considérée comme la somme des réactions (β) et (γ) :

$$(\alpha) = (\beta) + (\gamma)$$

Considérons le cycle de transformations du *document* 19, dans lequel toutes les réactions ont lieu sous la même pression constante et à la même température $T_1 = 298$ K.

Ce cycle montre que la transformation 1→2 peut être considérée comme la somme des transformations 1→3 et 3→2. H étant une fonction d'état, ses variations sont indépendantes du chemin suivi ; donc :

$$\Delta H_{1\to2} = \Delta H_{1\to3} + \Delta H_{3\to2}$$

Or : $\Delta H_{1\to2} = n\cdot\Delta_{r\alpha}H^0(T_1)$; $\Delta H_{1\to3} = n\cdot\Delta_{r\beta}H^0(T_1)$; $\Delta H_{3\to2} = n\cdot\Delta_{r\gamma}H^0(T_1)$

Donc : $$\Delta_{r\alpha}H^0(T_1) = \Delta_{r\beta}H^0(T_1) + \Delta_{r\gamma}H^0(T_1)$$

On en déduit donc la valeur de $\Delta_{r\beta}H^0(T_1)$:

$$\Delta_{r\beta}H^0(T_1) = \Delta_{r\alpha}H^0(T_1) - \Delta_{r\gamma}H^0(T_1) = -\,110{,}52\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

6.2.2. Généralisation : loi de Hess

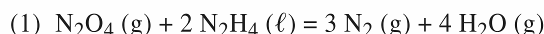
Le résultat mis en évidence sur l'exemple précédent découle des propriétés de fonction d'état de H ; il peut donc être généralisé :

> ***Loi de Hess :***
>
> **Si l'équation ($\mathscr{E}$) d'une réaction peut être écrite sous la forme d'une combinaison linéaire de plusieurs équations ($\mathscr{E}_i$), l'enthalpie standard de cette réaction, à une température *T*, s'obtient, à partir des enthalpies standard des différentes réactions à la même température *T*, par une combinaison faisant intervenir les mêmes coefficients.**
>
> **Si** $(\mathscr{E}) = \sum_i \alpha_i\cdot(\mathscr{E}_i)$, **alors :**
>
> $$\Delta_r H^0\ (T) = \sum_i \alpha_i\cdot\Delta_{ri}H^0\ (T)$$

APPLICATION 5

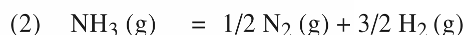
Utilisation de la loi de Hess

Déterminer, à 298 K, $\Delta_{r1}H^0$*, enthalpie standard de la réaction (1) entre le tétraoxyde de diazote et l'hydrazine :*



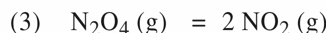
(1) $N_2O_4\,(g) + 2\,N_2H_4\,(\ell) = 3\,N_2\,(g) + 4\,H_2O\,(g)$

connaissant les enthalpies standard de réaction, à 298 K*, des réactions suivantes :*



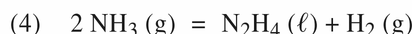
(2) $NH_3\,(g) = 1/2\,N_2\,(g) + 3/2\,H_2\,(g)$

$\Delta_{r2}H^0 = +\,46{,}19\ \text{kJ.mol}^{-1}$



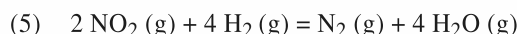
(3) $N_2O_4\,(g) = 2\,NO_2\,(g)$

$\Delta_{r3}H^0 = +\,58{,}04\ \text{kJ.mol}^{-1}$



(4) $2\,NH_3\,(g) = N_2H_4\,(\ell) + H_2\,(g)$

$\Delta_{r4}H^0 = +\,142{,}80\ \text{kJ.mol}^{-1}$



(5) $2\,NO_2\,(g) + 4\,H_2\,(g) = N_2\,(g) + 4\,H_2O\,(g)$

$\Delta_{r5}H^0 = -\,1\,033{,}66\ \text{kJ.mol}^{-1}$

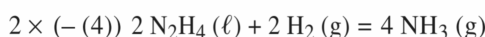
Vérifions que l'équation (1) peut être retrouvée en formant une combinaison convenable des équations proposées :



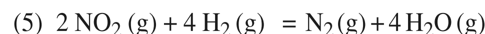
$4 \times (2)\quad 4\,NH_3\,(g) = 2\,N_2\,(g) + 6\,H_2\,(g)$



$(3)\quad N_2O_4\,(g) = 2\,NO_2\,(g)$



$2 \times (-\,(4))\quad 2\,N_2H_4\,(\ell) + 2\,H_2\,(g) = 4\,NH_3\,(g)$



$(5)\quad 2\,NO_2\,(g) + 4\,H_2\,(g) = N_2(g) + 4\,H_2O\,(g)$



bilan $\quad 2\,N_2H_4\,(\ell) + N_2O_4\,(g) = 3\,N_2(g) + 4\,H_2O(g)$

La combinaison $4\times(2) + (3) - 2\times(4) + (5)$ convient ; d'après la loi de Hess, nous pouvons en déduire que l'enthalpie standard de réaction de la réaction (1) est :

$$\Delta_{r1}H^0 = 4\,\Delta_{r2}H^0 + \Delta_{r3}H^0 - 2\,\Delta_{r4}H^0 + \Delta_{r5}H^0$$

$$\boldsymbol{\Delta_{r1}H^0 = -\,1\,076{,}46\ \text{kJ.mol}^{-1}}$$

Cette réaction, très exothermique, est utilisée pour la propulsion des fusées.

Pour s'entraîner : **ex. 8, 9 et 10**

7 Grandeurs tabulées

Un corps *simple* est constitué d'atomes du même élément.
Un corps *composé* est constitué d'atomes de plusieurs éléments.

Le nombre de réactions chimiques étant illimité, il est impossible de dresser des tables pour toutes les enthalpies standard de réactions. Les relations précédemment établies permettent de réduire le nombre de données nécessaires ; toutes les espèces chimiques peuvent formellement être préparées à partir des corps simples correspondants ; on a donc décidé de tabuler les données correspondantes.

7.1 • Réaction standard de formation

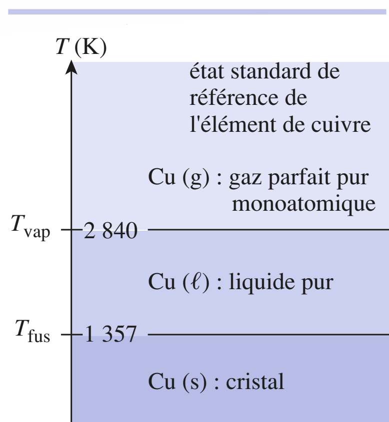
Exemple : corps simples de l'élément carbone : C graphite, C diamant et C_{60}.

La réaction standard de formation d'une espèce chimique, à une température *T* et dans un état physique donné, est la réaction au cours de laquelle *une* mole de ce corps, dans son état standard, est formée à partir des corps simples correspondant aux éléments qui le constituent ; chacun de ces corps simples doit représenter l'état standard de référence de l'élément à la température *T*.

Exemples :

• C (graphite) + O_2 (g) = CO_2 (g) est la réaction de formation de CO_2 (g) à toute température car, quelle que soit la température, les états standard de référence des éléments carbone et oxygène sont le carbone graphite et le dioxygène assimilé à un gaz parfait.

• NO (g) + 1/2 O_2 (g) = NO_2 (g) n'est pas la réaction de formation de NO_2 (g), car NO n'est pas un corps simple.



Doc. 20 À 298 K, la réaction standard de formation de l'oxyde de cuivre (II) est :



$$2\ Cu\ (s) + O_2\ (g) = 2\ CuO\ (s)$$

À 1 500 K, la réaction standard de formation de CuO (s) est :



$$2\ Cu\ (\ell) + O_2\ (g) = 2\ CuO\ (s)$$

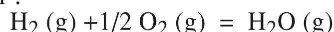
car, pour T = 1 500 K, l'état standard de référence de l'élément cuivre est le cuivre liquide.

• C (graphite) + O (g) = CO (g) n'est jamais la réaction de formation de CO (g), car le corps simple monooxygène O n'est jamais l'état standard de référence de l'élément oxygène.

■ La donnée de la température T peut avoir de l'importance si la réaction fait intervenir des éléments dont l'état standard de référence dépend de T (*doc*. 20).

■ La définition de la réaction standard de formation n'impose aucune relation entre la température et l'état physique du corps *formé*.

À 298 K, et sous 1 bar, l'eau est liquide ; elle ne se vaporise qu'au-dessus de 373 K : à 298 K sous 1 bar, la vapeur n'est pas stable, mais se liquifie spontanément. Il est néanmoins possible de définir la réaction standard de formation de H_2O (g) à 298 K par :



$$H_2\ (g) + 1/2\ O_2\ (g) = H_2O\ (g)$$

Pour s'entraîner : **ex. 11**

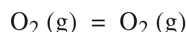
7.2 • Enthalpie standard de formation

L'enthalpie standard de la réaction standard de formation de l'espèce chimique X, à une température T et dans un état physique donné, est l'enthalpie standard de formation de cette espèce. Cette grandeur est notée $\Delta_f H^0$, l'indice f faisant référence à la formation.

D'après cette définition, l'enthalpie standard de formation du corps simple correspondant à l'état standard de référence d'un élément est nulle.

Exemple :

• L'équation de formation standard du dioxygène gaz parfait est, à toute température :

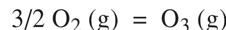


$$O_2\ (g) = O_2\ (g)$$

C'est une identité et l'enthalpie standard de formation de O_2 est donc nulle à toute température :

$$\forall T,\ \Delta_f H^0\ (O_2, g) = 0$$

• L'équation de formation standard du trioxygène (ou ozone) gaz parfait est, à toute température :



$$3/2\ O_2\ (g) = O_3\ (g)$$

$\Delta_f H^0\ (O_3, g) \neq 0$ car, bien que O_3 soit un corps simple, il n'est jamais l'état standard de référence de l'élément oxygène.

Les enthalpies standard de formation sont tabulées pour de nombreux corps purs à la température de 298 K (*cf. doc*. 21). La connaissance des capacités calorifiques molaires standard sous pression constante permet de les calculer, si nécessaire, à une autre température.

corps pur	$\Delta_f H^0$ (kJ . mol^{-1})	C_p^0 (J . K^{-1} . mol^{-1})
Na (s)	0	28,41
Na (g)	108,7	20,79
Na_2O (s)	– 415,9	68,2
N_2 (g)	0	29,12
N (g)	472,6	20,79
NO (g)	90,37	29,86
NH_3 (g)	– 46,19	35,66

Doc. 21 Enthalpies standard de formation et capacités calorifiques molaires standard sous pression constante de quelques corps purs à 298,15 K.
On remarque sur le tableau que C_p^0 est toujours positif tandis que $\Delta_f H^0$ peut être positif, nul ou négatif.

Remarque

Il ne faut pas confondre l'enthalpie molaire standard H_m^0 d'un corps avec son enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0$; l'exemple d'un corps simple met en évidence cette différence.
Considérons le cas du dioxygène gazeux : son enthalpie standard de formation est nulle à toute température :

$$\forall T,\ \Delta_f H^0\ (O_2, g) = 0$$

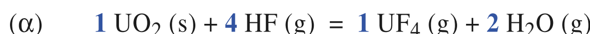
Considérons à présent l'enthalpie molaire standard de O_2 (g) à deux températures T_1 et T_2. Soit $C^0_{p\,m}$, la capacité calorifique molaire standard sous pression constante du dioxygène ; alors :

$$H^0_m(O_2, g, T_2) - H^0_m(O_2, g, T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C^0_{pm}(T).dT \neq 0$$

7.3 • Expression des enthalpies standard de réaction à partir des enthalpies standard de formation

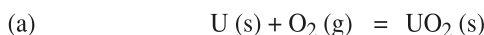
Montrons qu'une réaction peut être décomposée grâce aux réactions de formation des constituants. Utilisons, pour cela, la loi de Hess établie au § 6.2.2.

Considérons, par exemple, la réaction suivante, qui intervient dans la préparation du métal uranium à partir de son oxyde UO_2 :

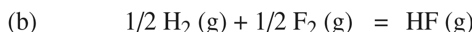


$$(\alpha) \qquad \mathbf{1}\ UO_2\,(s) + \mathbf{4}\ HF\,(g) = \mathbf{1}\ UF_4\,(g) + \mathbf{2}\ H_2O\,(g)$$

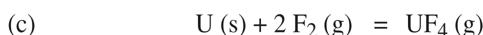
Écrivons l'équation de la réaction standard de formation de chaque constituant du système :



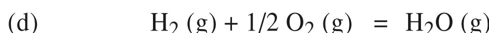
(a) $U\,(s) + O_2\,(g) = UO_2\,(s)$



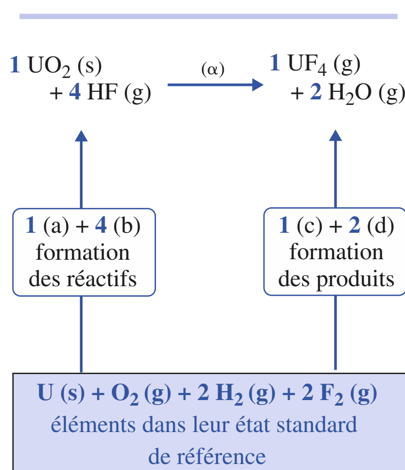
(b) $1/2\ H_2\,(g) + 1/2\ F_2\,(g) = HF\,(g)$



(c) $U\,(s) + 2\ F_2\,(g) = UF_4\,(g)$



(d) $H_2\,(g) + 1/2\ O_2\,(g) = H_2O\,(g)$



Doc. 22 Ce diagramme montre que la réaction (α) est une combinaison des réactions de formation des différents constituants.

Il est facile de vérifier (*doc.* 22) que l'équation (α) peut être retrouvée en combinant les équations proposées :

$$(\alpha) = -\mathbf{1}\ (a) - \mathbf{4}\ (b) + \mathbf{1}\ (c) + \mathbf{2}\ (d)$$

Les coefficients qui figurent dans cette combinaison sont les nombres stœchiométriques algébriques des différents corps composés figurant dans l'équation (1).

Le résultat précédent est généralisable, car il traduit en fait un principe général, le principe de conservation des éléments au cours des réactions chimiques :

Toute équation peut être écrite comme la somme des équations de formation de chaque constituant, affectées du nombre stœchiométrique algébrique correspondant.

La loi de Hess permet d'en déduire une conséquence énergétique :

L'enthalpie standard de toute réaction d'équation $0 = \sum_i \nu_i . B_i$ est égale à la somme des enthalpies standard de formation de chaque constituant, affectées du nombre stœchiométrique algébrique correspondant :

$$\Delta_r H^0(T) = \sum_i \nu_i . \Delta_f H^0_i(T) \qquad \textbf{(15.26)}$$

Puisque les enthalpies standard de formation sont tabulées, c'est cette formule qui est utilisée, en pratique, pour calculer dans un problème une enthalpie standard de réaction. L'*application* 6 illustre ce résultat.

APPLICATION 6

Utilisation des enthalpies standard de formation

Pour préparer du soufre à partir du sulfure d'hydrogène extrait du gaz naturel du Lacq, on fait réagir le sulfure d'hydrogène gazeux avec le dioxyde de soufre gazeux : on obtient ainsi du soufre liquide et de l'eau vapeur.

1) *Écrire l'équation de cette réaction et calculer, grâce aux données, son enthalpie standard à* 298 K.

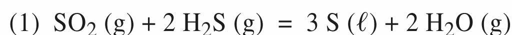
2) *Pourquoi l'enthalpie standard de formation du soufre liquide n'est-elle pas nulle ?*

Données : $\Delta_f H^0$ ($kJ \cdot mol^{-1}$) *à* 298 K :

SO_2 (g) : – 298,8 ; H_2O (g) : – 241,8 ;

H_2S (g) : – 20,6 ; S (ℓ) : + 11,8 .

1) L'équation de la réaction (1) est :



$$(1) \quad SO_2\,(g) + 2\,H_2S\,(g) = 3\,S\,(\ell) + 2\,H_2O\,(g)$$

L'application de la relation **(15.26)** conduit à :

$$\Delta_r H_1^0 = -1 \cdot \Delta_f H^0(SO_2\,;\,g) - 2 \cdot \Delta_f H^0(H_2S\,;\,g) + 3 \cdot \Delta_f H^0(S\,;\,\ell) + 2 \cdot \Delta_f H^0(H_2O\,;\,g)$$

$$\mathbf{\Delta_r H_1^0 = -108{,}2\ kJ \cdot mol^{-1}}$$

La réaction est exothermique, c'est ce qui explique que le soufre est liquide et l'eau vapeur.

2) À 25 °C, sous 1 bar, la phase stable du corps simple soufre est le soufre cristal (et plus précisément la forme cristalline appelée soufre α). À cette température, l'état standard de référence de l'élément soufre est donc le soufre α ; le corps simple S (ℓ) n'a donc pas une enthalpie standard de formation nulle.

Pour s'entraîner : **ex. 11 et 12**

8 Structure et Thermochimie

8.1 • Formation d'ions

8.1.1. Ionisation

Rappelons la notion d'ionisation, déjà présentée au *chapitre* 1.

L'ionisation est le processus d'obtention de *cations* à partir d'atomes, de molécules ou d'ions gazeux par perte d'un électron.

Par définition, l'énergie d'ionisation d'une espèce M est égale à l'énergie *minimale* qu'il faut fournir à M au cours du processus d'ionisation :



$$M\,(g) \longrightarrow M^+\,(g) + e^-\,(g)$$

L'énergie d'ionisation d'une espèce, notée E_{i1} , peut être déterminée expérimentalement en mesurant la d.d.p. accélératrice du faisceau d'électrons servant à ioniser la molécule ou l'atome : c'est cette quantité qui est appelée *potentiel d'ionisation* V_{ion} de M (*doc.* 23).

La quantité $\mathcal{N}_A \cdot e \cdot V_{ion}$, appelée couramment énergie d'ionisation de M, représente plus précisément l'énergie interne standard d'ionisation de l'espèce M, à 0 K, $\Delta_{ion}U^0(0)$: elle est égale à l'énergie interne de réaction d'un processus fictif car aucun gaz ne subsiste à 0 K.

$$\Delta_{ion}U^0(0) = \mathcal{N}_A \cdot e \cdot V_{ion}$$

L'enthalpie standard et l'énergie interne standard d'un processus donné sont reliées par la relation **(15.22)** :

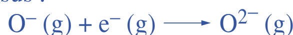
$$\Delta_r H^0 - \Delta_r U^0 = \sum_{i,\,gaz} \nu_i \cdot R \cdot T = +R \cdot T$$

formule	V_{ion}	$\Delta_{ion}U^0$
atomes		
H	13,6	1312
Na	5,14	492
C	11,26	1090
N	14,53	1399
O	13,62	1312
molécules		
H_2	15,43	1489
O_2	12,06	1164
Cl_2	11,48	1108
H_2O	12,61	1217
CO	14,01	1352
CO_2	13,79	1329
CH_4	12,70	1225
C_2H_6	11,52	1112
C_2H_4	10,45	1008
NH_3	10,39	1003
radicaux		
CH_3	9,84	949
CH_2	10,40	1003
CH	11,13	1074
C_2H_5	8,4	810

Doc. 23 Données sur la première ionisation de quelques espèces (atomes, molécules et radicaux) : potentiel V_{ion} (en V) et énergie de première ionisation $\Delta_{ion}U^0$ (kJ . mol^{-1}).

espèce	A.E. (kJ . mol^{-1})
H	72
B	28
C	122
N	– 7
O	141
O^-	– 851
F	329
Cl	350
Br	326
I	296

Doc. 24 Affinités électroniques de quelques espèces.
La valeur négative de A.E. de l'ion O^- traduit l'existence de fortes répulsions électrostatiques lors du processus :



O^- (g) + e^- (g) $\longrightarrow$ O^{2-} (g)

À 0 K, $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r U^0$ sont donc confondues !

Exprimons l'enthalpie standard d'ionisation de l'espèce M, à température T ; d'après la loi de Kirchhoff en notant λ la variable d'intégration :

$$\Delta_{ion}H^0(T) - \Delta_{ion}H^0(0) = \int_0^T \sum_i \nu_i \cdot C^0_{p\,m,i}(\lambda) \cdot d\lambda$$

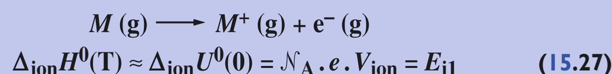
La quantité $\sum_i \nu_i \cdot C^0_{p\,m,i}$ est égale à 5/2 R, en admettant que M et M^+ aient la même capacité calorifique molaire et que l'électron gazeux soit assimilable à un gaz parfait monoatomique.

Alors : $$\Delta_{ion}H^0(T) - \Delta_{ion}H^0(0) = 5/2\ R \cdot T$$

La différence $\Delta_r H^0(T) - \Delta_r H^0(0)$ est de l'ordre de 6 kJ . mol^{-1} à 300 K et de 19 kJ . mol^{-1} à 1 000 K ; les énergies d'ionisation étant en général supérieures à 500 kJ . mol^{-1} , négliger 5/2 $R \cdot T$ devant $\mathcal{N}_A \cdot e \cdot V_i$ entraîne donc une erreur inférieure à 1 % à la température ordinaire.

Nous admettrons donc que :

L'enthalpie standard d'ionisation de l'espèce M, à la température T, est pratiquement égale à l'énergie interne standard, à 0 K, du processus d'ionisation :



$$M\ (g) \longrightarrow M^+\ (g) + e^-\ (g)$$

$$\Delta_{ion}H^0(T) \approx \Delta_{ion}U^0(0) = \mathcal{N}_A \cdot e \cdot V_{ion} = E_{i1} \qquad (15.27)$$

Les variations de E_{in} pour un atome ont été interprétées au *chapitre* 1.

8.1.2. Attachement ou fixation électronique

On entend par *attachement ou fixation électronique* la formation d'*anions*, à partir d'atomes, de molécules ou d'ions *gazeux*, par capture d'*un* électron.

L'enthalpie standard d'attachement électronique à la température T est pratiquement confondue avec l'énergie interne standard, à 0 K, du processus :



$$M\ (g) + e^-\ (g) \longrightarrow M^-\ (g) \qquad \Delta_{att}H^0(T) \approx \Delta_{att}U^0(0) = E_{att}$$

Par définition, l'*affinité électronique A.E.* d'une espèce est l'opposée de l'énergie interne standard de la réaction d'attachement électronique permettant de transformer l'espèce M en l'ion M^-.

Cette définition est équivalente à :

***L'affinité électronique A.E.* d'une espèce M est égale à l'énergie interne standard, à 0 K, du processus d'ionisation :**



$$M^-\ (g) \longrightarrow M\ (g) + e^-\ (g) \qquad \text{A.E.} = \Delta_{ion}U^0(0) \qquad (15.28)$$

Les valeurs de l'affinité électronique A.E. pour quelques espèces figurent dans le *document* 24.

8.2 • Changements d'état

8.2.1. Caractéristiques des états de la matière

■ Rappelons quelques résultats concernant les changements de phase.

• Tous les corps purs peuvent se présenter, selon les conditions de température et de pression, sous l'un des trois états cristal, liquide ou vapeur. Leurs caractéristiques macroscopiques peuvent s'interpréter en comparant (*doc.* 25) :

– la distance intermoléculaire moyenne a et le diamètre moléculaire d ;

– l'énergie molaire d'interaction intermoléculaire, E_{int} et l'énergie molaire d'agitation thermique, E_{th}.

cristal	liquide	gaz
$a / d \approx 1$	$a / d \approx 1$	$a / d >> 1$
$E_{\text{int}} / E_{\text{th}} >> 1$	$E_{\text{int}} / E_{\text{th}} > 1$	$E_{\text{int}} / E_{\text{th}} << 1$
forme propre volume propre	pas de forme propre volume propre	pas de forme propre pas de volume propre
ordre à longue distance	ordre à courte distance	désordre total
état condensé, solide, ordonné	état condensé, fluide, désordonné	état dilué, fluide, très désordonné

Doc. 25 Caractéristiques des états de la matière.
L'agitation thermique se manifeste dans tous les états de la matière. L'énergie cinétique moyenne d'agitation thermique, E_{th}, est proportionnelle à la température T. Pour une mole de molécules, E_{th}, est de l'ordre de $R \cdot T$.

• Certains corps purs peuvent exister sous plusieurs formes cristallines, appelées *variétés allotropiques*. Ainsi le carbone existe, à l'état solide, sous forme de cristaux macromoléculaires, le graphite et le diamant. Il existe aussi un cristal moléculaire constitué de molécules de fullerène C_{60}.

Le passage d'un état physique à un autre constitue un changement d'état physique (ou changement de phase) (*doc.* 26).

désordre croissant
sublimation
liquide
cristal
fusion
solidification
vaporisation
liquéfaction
gaz
condensation

Doc. 26 Différents types de changements d'état.

■ Rappelons les caractéristiques des changements de phases des corps purs (*cf. cours de Physique*).

• Sous une pression constante, le changement d'état d'un corps pur s'effectue à température constante.
• Le passage, sous pression constante et à température constante, d'une phase ordonnée à une phase moins ordonnée est endothermique.

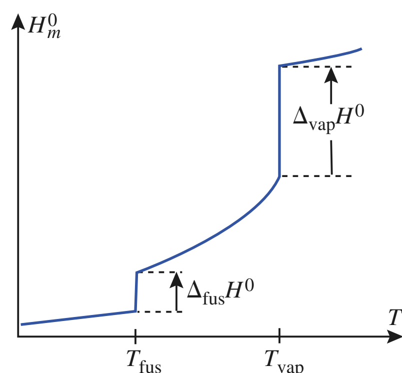
$$\Delta H_{\text{fus}} > 0 \;;\; \Delta H_{\text{vap}} > 0 \;;\; \Delta H_{\text{sub}} > 0$$

• La quantité de chaleur mise en jeu au cours d'un changement d'état isobare et isotherme est égale à la variation d'enthalpie du système subissant ce changement d'état ; elle est appelée *chaleur latente de changement d'état* ou *enthalpie de changement d'état* (ou de *phase*).

8.2.2. Variation de l'enthalpie molaire d'un corps pur

Lors du chauffage d'un corps pur monophasé sous pression constante, on observe que sa température s'élève ; il en est de même de son enthalpie molaire puisque C_{pm} est positif $\left(\left(\dfrac{\partial H_{\text{m}}}{\partial T}\right)_p = C_{pm}(T)\right)$.

Pour certaines températures, une seconde phase apparaît et la température demeure constante tant que le système reste biphasé. En revanche, l'enthalpie molaire continue à augmenter car le changement de phase s'accompagne d'une variation d'enthalpie : **la courbe représentant H_{m} en fonction de la température présente donc des discontinuités pour les températures de changements de phase (*doc.* 27).**



Doc. 27 Enthalpie molaire standard d'un corps pur en fonction de la température T.

corps purs	T_{fus} (K)	$\Delta_{fus} H^0$ (kJ.mol^{-1})
H_2	13,96	0,117
N_2	63,15	0,719
O_2	54,36	0,444
Ag	1 234	11,30
H_2O	273,15	6,008
NH_3	195,40	5,652
CH_4	90,68	0,941
CH_3OH	175,25	3,159

Doc. 28 Températures et enthalpies molaires de fusion, sous 101,3 kPa, de quelques corps purs.

corps purs	T_{vap} (K)	$\Delta_{vap} H^0$ (kJ.mol^{-1})
H_2	20,38	0,9163
N_2	77,35	5,586
O_2	90,18	6,820
Ag	2436	250,63
Na	1 156	98,01
H_2O	373,15	40,656
NH_3	239,73	23,351
CH_4	111,66	8,18
CH_3OH	337,22	35,27

Doc. 29 Températures et enthalpies molaires de vaporisation, sous 101,3 kPa de quelques corps purs.

Contrairement aux enthalpies de réaction, les enthalpies de changement de phase peuvent dépendre de la pression, en particulier lorsqu'une des phases est gazeuse. Les *documents* 28 et 29 indiquent les enthalpies molaires de changement d'état de quelques corps purs, sous la pression de 101 325 Pa. Les valeurs des enthalpies et des températures de changement de phase sous la pression standard p^0 = 100 000 Pa sont très voisines de celles de ces tableaux.

8.2.3. Enthalpie standard de réaction et changement d'état

■ La loi de Kirchhoff permet de déterminer l'enthalpie standard d'une réaction en fonction de la température, lorsqu'aucun des constituants ne change d'état physique.

$$\Delta_r H^0(T_2) = \Delta_r H^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \sum_i \nu_i . C^0_{pm,i}(T) . dT \qquad (15.21)$$

■ Supposons qu'entre T_1 et T_2, l'un des constituants, par exemple B_k, passe à l'état liquide à la température $T_{fus,k}$. Exprimons l'enthalpie standard de réaction à cette température, **avant la fusion de B_k** :

$$\Delta_r H^0(T_{fus,\,k}) = \sum_i \nu_i . H^0_{m,i}(T_{fus,k}) = \sum_{i \neq k} \nu_i . H^0_{m,i}(T_{fus,k}) + \nu_k . H^0_{m,k}(T_{fus,k})$$

Exprimons l'enthalpie de réaction à cette température, **après la fusion de B_k** :

$$\Delta_r H^0(T_{fus,\,k}) = \sum_{i \neq k} \nu_i . H^0_{m,i}(T_{fus,k}) + \nu_k . [H^0_{m,k}(T_{fus,k}) + \Delta_{fus} H^0(B_k)]$$

À la température $T_{fus,\,k}$, l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$ varie donc brusquement de la quantité $\nu_k . \Delta_{fus} H^0(B_k)$.

Quelle que soit la nature du constituant B_k, $\Delta_{fus} H^0(B_k)$ est positif. Le signe de la variation de $\Delta_r H^0$ pour $T_{fus,k}$ dépend alors uniquement du rôle de B_k dans l'équation de la réaction : si B_k est un réactif, ν_k est négatif et $\Delta_r H^0$ diminue brusquement ; si B_k est un produit, ν_k est positif et $\Delta_r H^0$ augmente brusquement.

Généralisation :

Lorsqu'on fait croître la température, les changements d'état que l'on provoque sont endothermiques (puisque l'on augmente le désordre du système).

Si le constituant B_k subit un changement d'état physique à la température $T_{ch,k}$, l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$ varie brusquement de la quantité $\nu_k . \Delta_{ch} H^0(B_k)$:

- **si B_k est un réactif, ν_k est négatif et $\Delta_r H^0$ diminue brusquement ;**
- **si B_k est un produit, ν_k est positif et $\Delta_r H^0$ augmente brusquement.**

APPLICATION 2

Discontinuité de $\Delta_r H^0$ lors d'un changement d'état physique

On considère la réaction d'oxydation du métal plomb par le dioxygène qui fournit l'oxyde de plomb (II) PbO.

1) *Écrire l'équation de la réaction avec les nombres stœchiométriques entiers les plus petits possibles.*

2) *À la température T_0 = 298 K, le plomb et son oxyde sont solides et l'enthalpie standard de cette réaction est $\Delta_r H^0$ = – 443,4 kJ.mol^{-1}.*

Exprimer $\Delta_r H^0$ en fonction de la température T, en supposant qu'il n'y ait aucun changement d'état.

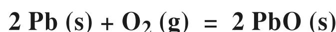
3) *Le plomb fond à* 327 °C *et* $\Delta_{fus}H^0$(Pb) = 5,1 kJ.mol^{-1} *donner l'expression de* $\Delta_r H^0$(T) *pour* $T \geq T_{fus}$.

4) *Tracer la courbe $\Delta_r H^0 = f(T)$ dans l'intervalle* (298 K ; 1 000 K) .

Données :

C^0_p (J.mol^{-1}.K^{-1}) *dans l'intervalle* (298 K ; 1 000 K) :
Pb (s) : 27 ; Pb (ℓ) : 29 ; O_2 (g) : 32 ; PbO (s) : 49.

1) L'équation de la réaction est :



$$\mathbf{2\,Pb\,(s) + O_2\,(g) \;=\; 2\,PbO\,(s)}$$

2) D'après **(15.21)** :

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(T_0) + \int_{T_0}^{T} \Delta_r C_p^0 \,.\, d\lambda$$

On calcule d'abord $\Delta_r C_p{}^0$:

$$\Delta_r C_p^0 = \sum_i \nu_i . C_{pi}^0 = -\,2\,C_p^0(\text{Pb}) - C_p^0(\text{O}_2) + 2C_p^0(\text{PbO})$$
$$= +\,12\ \text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$\Delta_r C_p^0$ étant indépendant de T, **(15.21)** s'écrit donc :

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298) + \Delta_r C_p{}^0 . (T - 298)$$

Soit numériquement :

$$\mathbf{\Delta_r H^0(T) = (-\,447{,}0 + 0{,}012T)\ kJ\,.\,mol^{-1}}$$

3) Le plomb fond à $T_{fus} = 327$ °C = 600 K ; l'expression ci-dessus n'est donc valable qu'entre 298 K et 600 K.

Pour déterminer $\Delta_r H^0(T)$ pour $T > T_{fus}$, on procède ainsi :

• à 600 K, mais avant fusion du plomb :

$$\Delta_r H^0(T_{fus}^-) = (-\,447{,}0 + 0{,}012 \times 600) = -\,439{,}8\ \text{kJ}\,.\,\text{mol}^{-1}$$

• à 600 K, mais après fusion du plomb :

$$\Delta_r H^0(T_{fus}^+) = \Delta_r H^0(T_{fus}) + (-\,2) \times \Delta_{fus} H^0(\text{Pb}) = (-\,439{,}8) - 10{,}2 = -\,450{,}0\ \text{kJ}\,.\,\text{mol}^{-1}$$

• On calcule la nouvelle valeur de $\Delta_r C_p{}^0$:

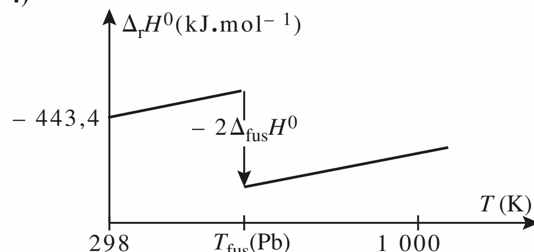
$$\Delta_r C_p{}^0 = -\,2\,C_p{}^0(\text{Pb}, \ell) - C_p{}^0(\text{O}_2) + 2\,C_p{}^0(\text{PbO}) = +\,8\ \text{J}\,.\,\text{mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

On en déduit : $\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(T_{fus}^+) + \Delta_r C_p{}^0 . (T - T_{fus})$

Soit numériquement :

$$\mathbf{\Delta_r H^0(T) = (-\,454{,}8 + 0{,}008T)\ kJ\,.\,mol^{-1}}$$

4)



Pour s'entraîner : ex. 13, 14 et 15

8.3 • Énergies de dissociation et énergies de liaison

8.3.1. Enthalpie standard de dissociation d'une molécule diatomique

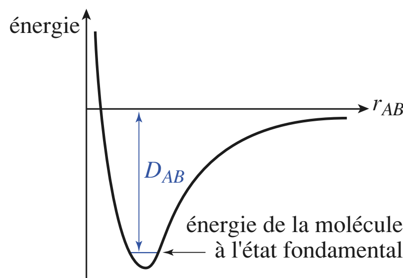
Soit une molécule diatomique $A-B$ (*doc.* 30) :

Par définition, l'*énergie de dissociation homolytique* de la molécule AB est égale à l'énergie interne standard de la réaction hypothétique à 0 K au cours de laquelle une mole de molécules à l'état gazeux est dissociée en deux *radicaux monoatomiques* $A^\bullet$ et $B^\bullet$, *à l'état gazeux et sans interaction les uns avec les autres*, selon l'équation :



$$AB\,(g) \;=\; A^\bullet\,(g) + B^\bullet\,(g) \qquad D_{A-B} = \Delta_{dis} U^0\ (0\ \text{K})$$

D_{A-B} est une quantité positive.



Doc. 30 Énergie de dissociation et énergie potentielle d'interaction.

Cette énergie peut être déterminée expérimentalement avec précision (*doc.* 31).

Calculons à présent l'enthalpie de dissociation à la température T : à 0 K, $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r U^0$ sont toujours confondues. Exprimons $\Delta_{dis} H^0\ (T)$ en utilisant pour C_p^0 les valeurs caractéristiques des molécules monoatomiques et diatomiques :

$$\Delta_{dis} H^0\ (T) - \Delta_{dis} H^0\ (0) = \int_0^T \sum_i \nu_i \,.\, C_{p\,m,i}\,(\lambda)\,.\,d\lambda \approx [2\,.\,(5R/2) - 7R/2]\,.$$
$$= 3\,R\,.\,T\,/\,2$$

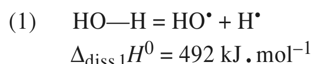
Cette différence, de l'ordre de 3,7 kJ.mol^{-1} à 298 K et de 12,5 kJ.mol^{-1} à 1 000 K, est négligeable devant les énergies de dissociation qui sont de l'ordre de plusieurs centaines de kJ.mol^{-1}. Ce résultat peut être généralisé :

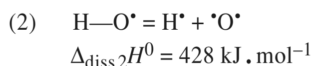
L'enthalpie standard de dissociation de la molécule AB à la température T, $\Delta_{dis} H^0\ (T)$, est pratiquement confondue avec l'énergie de dissociation D_{A-B}.

molécules	D_{XY}
H_2	436
N_2	945
O_2	498
F_2	159
Cl_2	812
Br_2	356
HF	570
HCI	432

Doc. 31 Énergies de dissociation (en kJ.mol^{-1}).

La dissociation d'une liaison O—H est mise en jeu dans les deux réactions suivantes :


(1) $HO—H = HO^{\bullet} + H^{\bullet}$ $\Delta_{diss\,1}H^0 = 492\ kJ\,.\,mol^{-1}$


(2) $H—O^{\bullet} = H^{\bullet} + {}^{\bullet}O^{\bullet}$ $\Delta_{diss\,2}H^0 = 428\ kJ\,.\,mol^{-1}$

L'enthalpie de dissociation de la liaison OH dépend de l'environnement de la liaison.

8.3.2. Enthalpie standard de dissociation d'une liaison

L'*énergie de dissociation homolytique* de la liaison AB est égale à l'énergie interne standard de la réaction hypothétique à 0 K au cours de laquelle une mole de molécules à l'état gazeux est dissociée en deux *radicaux* $A^{\bullet}$ et $B^{\bullet}$, *à l'état gazeux et sans interaction les uns avec les autres*, selon l'équation :


$$AB\ (g) = A^{\bullet}\ (g) + B^{\bullet}\ (g) \qquad D_{A-B} = \Delta_{dis}U^0\ (0\ K)$$

L'enthalpie standard de dissociation de la liaison $A-B$ est, comme précédemment, confondue avec l'**énergie de dissociation D_{A-B}**. L'énergie de dissociation d'une liaison $A-B$ dépend, en toute rigueur, de la nature des groupes A et B, c'est-à-dire de la nature des atomes directement liés et du nombre de doublets mis en commun, mais encore du reste de la molécule.

8.3.3. Énergie de liaison

Le concept d'énergie de liaison découle du modèle de liaison covalente localisée (*cf. chap.* 10) : dans ce modèle, les caractéristiques de la liaison chimique entre deux atomes X et Y (distance internucléaire d'équilibre, énergie de dissociation, moment dipolaire, …) ne dépendent que de la nature de ces atomes et du nombre de liaisons qu'ils établissent.

L'enthalpie (ou l'énergie) de la liaison XY, notée E_{XY}, est la valeur moyenne des enthalpies (ou des énergies) de dissociation de cette liaison, calculée sur un ensemble de composés comportant cette liaison.

Exemple :
L'enthalpie (ou énergie) de la liaison O–H, notée E_{O-H}, est la moyenne des enthalpies (ou des énergies) de dissociation de cette liaison dans la molécule d'eau, le radical OH, … Les tables donnent : $E_{O-H} = 463\ kJ\,.\,mol^{-1}$.

Ce sont généralement ces valeurs moyennes qui sont tabulées (*doc.* 32). Cette notion d'énergie de liaison est intéressante car elle permet d'estimer les énergies de réaction à partir de l'analyse des modifications structurales qui accompagnent la réaction.

liaison	énergie de liaison ($kJ.mol^{-1}$)
C–H	415
O–H	463
C–C	345
C=C	615
C≡C	812
C–O	356
C=O	743

Doc. 32 Énergies moyennes de liaisons (en $kJ\,.\,mol^{-1}$).

8.3.4. Enthalpie standard de réaction et énergie de liaison

La réaction au cours de laquelle une *molécule gazeuse* est entièrement décomposée en ses *atomes à l'état gazeux* est appelée *réaction d'atomisation*.

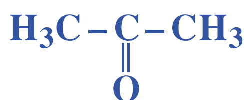
L'atomisation nécessite la rupture homolytique de toutes les liaisons présentes dans la molécule :

L'enthalpie d'atomisation est donc égale à la somme des enthalpies de dissociation de liaison de la molécule.

Pour calculer l'enthalpie d'atomisation d'une molécule, il est nécessaire de déterminer les différentes liaisons qu'elle comporte et donc d'écrire sa formule développée plane (ou sa formule de Lewis).

Exemple : Calculons l'énergie d'atomisation de la propanone $(CH_3)_2CO$. La réaction d'atomisation a pour bilan :


$$(CH_3)_2CO\ (g) = 2\ C\ (g) + 6\ H\ (g) + O\ (g)$$



Doc. 33 Formule semi-développée de la propanone ou acétone.

La formule développée de la propanone est indiquée sur le *document* 33 ; son atomisation nécessite la coupure de six liaisons C – H, deux liaisons simples C – C et d'une liaison double C = O. Donc :

$$\Delta_{atom}H^0 = 6\,E_{C-H} + 2\,E_{C-C} + E_{C=O}$$

Avec les valeurs du *document* 32 :

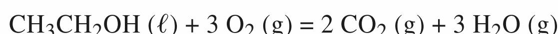
$$\boldsymbol{\Delta_{atom}H^0} = 6 \times 415 + 2 \times 345 + 743 = \mathbf{3\,923\ kJ\,.\,mol^{-1}}$$

Connaissant les énergies de liaisons, il est possible de calculer une enthalpie standard de réaction, ce qu'illustre l'application suivante.

APPLICATION 8

Enthalpies de liaison et enthalpie de réaction

On considère la combustion de l'éthanol liquide en dioxyde de carbone et vapeur d'eau selon l'équation (1) *:*



$CH_3CH_2OH\ (\ell) + 3\ O_2\ (g) = 2\ CO_2\ (g) + 3\ H_2O\ (g)$

1) *Calculer, à partir des énergies de liaison, l'enthalpie standard de cette réaction.*

2) *Comparer cette valeur avec celle déterminée par calorimétrie :* $-\ 1\ 365\ kJ\,.\,mol^{-1}$ *;*

Données :

$\Delta_{vap}H^0(C_2H_5OH) = 43{,}0\ kJ\,.\,mol^{-1}$.

Dans la molécule CO_2 : $E_{C=O} = 804\ kJ\,.\,mol^{-1}$.

Considérons la vaporisation de l'éthanol, puis les atomisations des réactifs et des produits de cette réaction et formons le cycle de réactions du *document* 34.

D'après ce cycle :

$$\Delta_{r1}H^0 = \Delta_{r\alpha}H^0 + \Delta_{r\beta}H^0 + \Delta_{r\gamma}H^0$$

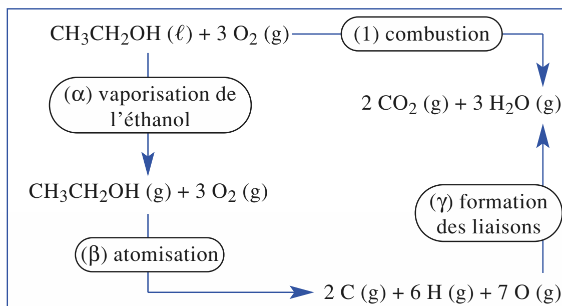
Or : $\Delta_{r\alpha}H^0 = \Delta_{vap}H^0(C_2H_5OH) = 43{,}0\ kJ\,.\,mol^{-1}$

Et avec les valeurs des *documents* 31 et 32 :

$$\Delta_{r\beta}H^0 = 5E_{C—H} + E_{C—C} + E_{C—O} + E_{O—H} + 3E_{O=O}$$
$$= 5 \times 415 + 345 + 356 + 463 + 3 \times 498$$
$$= 4\ 733\ kJ\,.\,mol^{-1}.$$

$$\Delta_{r\gamma}H^0 = -(\ 4\,E_{C=O} + 6\,E_{O-H}) = -(\ 4 \times 804 + 6 \times 463)$$
$$= -\ 5\ 994\ kJ\,.\,mol^{-1}$$

On en tire : $\boldsymbol{\Delta_{r1}H^0 = -\ 1\ 218\ kJ\,.\,mol^{-1}}$.



Doc. 34

2) La comparaison avec la valeur expérimentale montre que l'erreur relative est 11 % ! La méthode des énergies de liaison donne seulement l'ordre de grandeur des enthalpies de réaction.

***Pour s'entraîner :* ex. 16 et 17**

Le résultat mis en évidence dans cette application est général :

Pour une réaction se déroulant en phase gazeuse :

$$\boldsymbol{\Delta_r H^0} \approx \Sigma E_{\text{(liaisons rompues)}} - \Sigma E_{\text{(liaisons formées)}}$$

CQFR

États et grandeurs standard

• ***États standard d'un constituant***

Quel que soit l'état physique du constituant, les états standard correspondent à une pression dite *standard*, notée p^0 et conventionnellement fixée à 100 000 pascals.

À chaque température, correspond un état standard particulier ; il est donc nécessaire de préciser la *température* pour définir l'état standard considéré.

L'état standard, à la température T, d'un constituant gazeux, pur ou dans un mélange, est l'état du gaz parfait associé, pur à la même température T et sous la pression standard p^0.

L'état standard, à la température T, d'un constituant dans un état condensé (liquide ou cristal), pur ou dans un mélange, est l'état de ce constituant pur, dans le même état physique, à la même température T et sous la pression standard p^0.

• ***États standard de référence d'un élément***

L'état standard de référence d'un élément, à la température T, est l'état standard du corps simple, dans l'état physique le plus stable, à cette température.

Mélanges

• ***Énergie interne molaire U_m et enthalpie molaire H_m d'un corps pur***

L'énergie interne molaire U_m et l'enthalpie molaire H_m d'un corps pur ne dépendent pratiquement que de la température.

$$\left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V = C_{vm}(T) \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial U_m}{\partial V}\right)_T \approx 0 \quad ; \quad \left(\frac{\partial H_m}{\partial T}\right)_p = C_{pm}(T) \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial H_m}{\partial p}\right)_T \approx 0$$

$C_{vm}(T)$ et $C_{pm}(T)$ sont respectivement les capacités calorifiques molaires à volume constant et sous pression constante du corps pur considéré.

• ***Mélanges de gaz***

Pour des mélanges de gaz (assimilés à des gaz parfaits) et de phases condensées pures (dont le volume est supposé invariable), on peut confondre l'énergie interne U et l'enthalpie H d'un système avec les grandeurs standard correspondantes U^0 et H^0 :

$$U(T, V, n_1, n_2, \dots, n_i) \approx U^0 = \sum_i n_i \, . \, U^0_{m,i}(T) \quad \text{et} \quad H(T, p, n_1, n_2, \dots, n_i) \approx H^0 = \sum_i n_i \, . \, H^0_{m,i}(T)$$

Grandeurs de réaction

• ***Enthalpie standard et énergie interne standard de réaction***

L'enthalpie standard de réaction, $\Delta_r H^0$, est égale à la dérivée partielle, par rapport à l'avancement ξ, de l'enthalpie standard H^0 du système, la variable T étant bloquée :

$$\Delta_r H^0 = \left(\frac{\partial H^0}{\partial \xi}\right)_T = \sum_i \nu_i \, . \, H^0_{i,\,m}(T)$$

L'énergie interne standard de réaction $\Delta_r U^0$ est égale à la dérivée partielle, par rapport à ξ, de l'énergie interne standard U^0 du système, la variable T étant bloquée :

$$\Delta_r U^0 = \left(\frac{\partial U^0}{\partial \xi}\right)_T = \sum_i \nu_i \, . \, U^0_{i,\,m}(T)$$

$\Delta_r H^0$ et $\Delta_r U^0$ ne dépendent que de l'équation écrite et de la température.

• ***Enthalpie et énergie interne de réaction***

L'enthalpie de réaction, $\Delta_r H$, est égale à la dérivée partielle, par rapport à ξ, de l'enthalpie H du système, les variables T et p étant bloquées. L'énergie interne de réaction, $\Delta_r U$, est égale à la dérivée partielle, par rapport à ξ, de l'énergie interne U du système, les variables T et p étant bloquées :

$$\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,\,p} \qquad \text{et} \qquad \Delta_r U = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,\,p}$$

• ***Relation entre enthalpie standard et enthalpie de réaction***

Pour des systèmes formés de gaz (assimilés à des gaz parfaits) et des phases condensées pures (dont le volume est supposé invariable) :

$$\Delta_r H \approx \Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i \,.\, H^0_{m,i}\,(T) \qquad \text{et} \qquad \Delta_r U \approx \Delta_r U^0 = \sum_i \nu_i \,.\, U^0_{m,i}(T)$$

• Au cours d'une réaction se déroulant de manière monobare et monotherme entre deux états d'équilibre thermique et mécanique, le transfert thermique $Q_{p1\rightarrow 2}$ entre le système et le milieu extérieur est une fonction affine de l'avancement de la réaction.

$$Q_{p1\rightarrow 2} = \Delta H_{1\rightarrow 2} \approx \int_{\xi_1}^{\xi_2} \Delta_r H^0 \,.\, d\xi \approx \Delta_r H^0 \,.\, (\xi_2 - \xi_1)$$

• Si la réaction chimique se déroule de manière isochore et monotherme :

$$Q_{V1\rightarrow 2} = \Delta U_{1\rightarrow 2} \approx \int_{\xi_1}^{\xi_2} \Delta_r U^0 \,.\, d\xi \approx \Delta_r U^0 \,.\, (\xi_2 - \xi_1)$$

• ***Lois de Kirchhoff***

La dérivée par rapport à la température de l'enthalpie standard de réaction, $\Delta_r H^0$ (respectivement l'énergie interne standard de réaction, $\Delta_r U^0$) est égale à la capacité calorifique standard de réaction sous pression constante $\Delta_r C_p^0$ (respectivement à volume constant, $\Delta_r C_v^0$) :

$$\frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \sum_i \nu_i \,.\, C^0_{pm,i} = \Delta_r C^0_p \;\; ; \;\; \frac{d\Delta_r U^0}{dT} \approx \sum_i \nu_i \,.\, C^0_{vm,i} = \Delta_r C^0_v \quad \text{et} \quad \Delta_r H^0(T) - \Delta_r U^0(T) \approx R \,.\, T \,.\, \sum_{i,\,\text{gaz}} \nu_i$$

• ***Lois de Hess***

Si l'équation $(\mathscr{E})$ d'une réaction peut être écrite sous la forme d'une combinaison linéaire de plusieurs équations $(\mathscr{E}_i)$, l'enthalpie standard de cette réaction $\Delta_r H^0(T)$, à une température T, s'obtient, à partir des enthalpies standard des différentes réactions $\Delta_{r,\,i} H^0(T)$ à la même température T, par une combinaison faisant intervenir les mêmes coefficients.

$$\text{Si } (\mathscr{E}) = \sum_i \alpha_i \,.\, (\mathscr{E}_i) \qquad \text{alors} \qquad \Delta_r H^0(T) = \sum_i \alpha_i \,.\, \Delta_{r,\,i} H^0(T)$$

Réactions particulières

• ***Réaction standard de formation***

La réaction standard de formation d'une espèce chimique, à une température T et dans un état physique donné, est la réaction au cours de laquelle *une* mole de ce corps, dans son état standard, est formée à partir des corps simples correspondant aux éléments qui le constituent ; chacun de ces corps simples doit représenter l'état standard de référence de l'élément correspondant à la température T.

La variation d'enthalpie qui accompagne la réaction standard de formation de l'espèce chimique X, à une température T et dans un état physique donné, est l'enthalpie de formation de cette espèce. Cette grandeur est notée $\Delta_f H^0$, l'indice f faisant référence à la formation.

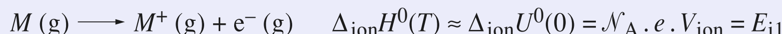
D'après cette définition, l'enthalpie standard de formation du corps simple correspondant à l'état standard de référence d'un élément est nulle.

L'enthalpie standard de toute réaction d'équation $\sum_i \nu_i \cdot B_i = 0$ est égale à la somme des enthalpies standard de formation de chaque constituant, affectées du coefficient stœchiométrique algébrique correspondant :

$$\Delta_r H^0(T) = \sum_i \nu_i \cdot \Delta_f H_i^0(T)$$

• *Réactions d'ionisation et d'attachement électronique*

• $\Delta_{ion}H^0(T)$, *enthalpie standard d'ionisation* de l'espèce M, à la température T, est pratiquement égale à l'énergie interne standard, à 0 K, du processus d'ionisation :



$$M\,(g) \longrightarrow M^+\,(g) + e^-\,(g) \qquad \Delta_{ion}H^0(T) \approx \Delta_{ion}U^0(0) = \mathcal{N}_A \cdot e \cdot V_{ion} = E_{i1}$$

• *L'enthalpie standard d'attachement ou fixation électronique* à la température T est pratiquement confondue avec l'énergie interne standard, à 0 K, du processus :



$$M\,(g) + e^-\,(g) \longrightarrow M^-\,(g) \qquad \Delta_{att}H^0(T) \approx \Delta_{att}U^0(0) = E_{att}$$

L'affinité électronique A.E. d'une espèce M est l'opposée de l'énergie interne standard des réactions d'attachement électronique permettant de transformer l'espèce M en l'ion M^- :

$$\text{A.E.} = -\Delta_{att}H^0(T) = -E_{att}$$

• *Changement d'état physique*

Le passage, sous pression constante et à température constante, d'une phase ordonnée à une phase moins ordonnée est endothermique :

$$\Delta H_{fus} > 0 \;;\; \Delta H_{vap} > 0 \;;\; \Delta H_{sub} > 0$$

La quantité de chaleur mise en jeu au cours d'un changement d'état isobare et isotherme est égale à la variation d'enthalpie du système subissant ce changement d'état. Elle est appelée *chaleur latente de changement d'état* ou enthalpie de changement d'état.

• *Réaction de dissociation, énergie de liaison*

• **L'énergie de dissociation homolytique** de la molécule AB est égale à l'énergie interne standard de la réaction hypothétique à 0 K au cours de laquelle une mole de molécules *à l'état gazeux* est dissociée en *radicaux monoatomiques* $A^\bullet$ et $B^\bullet$, *à l'état gazeux et sans interaction les uns avec les autres*, selon l'équation :



$$AB\,(g) = A^\bullet\,(g) + B^\bullet\,(g) \qquad D_{A-B} = \Delta_{dis}U^0\,(0\text{ K})$$

D_{A-B} est une quantité positive. L'enthalpie standard de dissociation de la molécule AB à la température T, $\Delta_{dis}H^0(T)$, est pratiquement confondue avec l'énergie de dissociation D_{A-B}.

• **L'énergie (ou l'enthalpie) de la liaison** XY, notée E_{XY}, est la valeur moyenne des énergies (ou des enthalpies) de dissociation de cette liaison, calculée sur un ensemble de composés comportant cette liaison.

Pour une réaction se déroulant en **phase gazeuse** :

$$\Delta_r H^0 = \sum E_{(\text{liaisons rompues})} - \sum E_{(\text{liaisons formées})}$$

Exercices

Applications directes du cours

1 Application du premier Principe

Un récipient transparent, de volume $V_1 = 15{,}0$ L contient de l'air. Initialement la température est de $\theta_1 = 5{,}2$ °C et la pression est égale à la pression atmosphérique $p_1 = 101{,}3$ kPa. Ce récipient et l'air qu'il contient reçoivent et absorbent le rayonnement solaire, si bien que leur température s'élève et atteint $\theta_2 = 45{,}8$ °C.

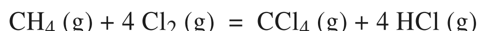
1 • Calculer les variations d'énergie interne et d'enthalpie de l'air.

2 • En déduire l'énergie absorbée par l'air au cours de cette expérience.

Donnée :
L'air est assimilé à un gaz parfait, de capacité calorifique molaire, sous pression constante, égale à $29{,}0\ \mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$;

2 Influence de la température sur l'enthalpie standard de réaction

On considère la réaction de chloration totale du méthane d'équation :



$$CH_4\ (g) + 4\ Cl_2\ (g) = CCl_4\ (g) + 4\ HCl\ (g)$$

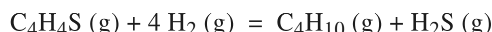
dont l'enthalpie standard de réaction est $-\ 401{,}08\ \mathrm{kJ.mol^{-1}}$ à 298 K. Calculer cette grandeur à 600 K.

Données :

C_p^0 ($\mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$) : CH_4 (g) : 35,71 ; Cl_2 (g) : 33,93 ; HCl (g) : 29,12 ; CCl_4 (g) : 83,51.

3 Influence de la température sur l'énergie interne standard de réaction

La réaction du thiophène C_4H_4S avec le dihydrogène est utilisée pour éliminer le thiophène contenu dans les hydrocarbures fossiles ; ceci permet d'éviter la formation de SO_2 lors de leur combustion.
L'équation de la réaction, réalisée à 700 K, est :



$$C_4H_4S\ (g) + 4\ H_2\ (g) = C_4H_{10}\ (g) + H_2S\ (g)$$

Calculer son énergie interne standard de réaction à 700 K.

Données : À 298 K, l'enthalpie standard de cette réaction est $-\ 262{,}6\ \mathrm{kJ.mol^{-1}}$.

Dans l'intervalle (298 K – 700 K), les capacités calorifiques molaires moyennes sous pression constante, C_p^0 sont (en $\mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$) : C_4H_4S (g) : 117,2 ; H_2 (g) : 29,3 ; H_2S (g) : 38,9 ; C_4H_{10} (g) : 163,2.

4 Carbure de tungstène

Le carbure de tungstène WC est utilisé en raison de ses propriétés mécaniques exceptionnelles (dureté, caractère réfractaire).
L'énergie interne standard de la réaction de combustion d'une mole de WC en dioxyde de carbone et trioxyde de tungstène (solide) a été déterminée, à 298 K, dans une bombe calorimétrique : elle est égale à $-\ 1191{,}9\ \mathrm{kJ.mol^{-1}}$.

1 • Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$ à 298 K.

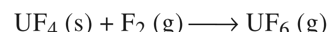
2 • Calculer le transfert thermique entre le milieu extérieur et un système où on réalise, à température et pression constante, l'oxydation complète d'une masse m = 1 400 g de carbure de tungstène. Dans quel sens s'effectue ce transfert ?

Donnée :

Masses molaires ($\mathrm{g.mol^{-1}}$) : W : 183,9 ; C : 12,0.

5 Température de flamme

Afin de pouvoir effectuer l'enrichissement isotopique de l'uranium, il est nécessaire de passer par l'hexafluorure d'uranium UF_6. Le dioxyde d'uranium est d'abord transformé en tétrafluorure d'uranium UF_4, puis le tétrafluorure est oxydé en hexafluorure par le difluor, sous pression p = 1 bar, par la réaction quantitative suivante d'équation :



$$UF_4\ (s) + F_2\ (g) \longrightarrow UF_6\ (g)$$

Les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques et la réaction est initiée à 373 K dans un réacteur adiabatique. Calculer la température maximale atteinte dans le réacteur à l'issue de cette réaction. **SOS**

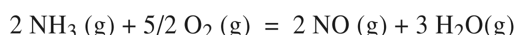
Données :

$\Delta_r H^0 = -\ 260\ \mathrm{kJ.mol^{-1}}$ et $C_p{}^0(UF_6\ (g)) = 145\ \mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$ (indépendants de T).

SOS : *Tenir compte des données disponibles pour choisir le chemin en deux étapes équivalent à la transformation globale.*

6 Température de flamme

On considère la réaction totale d'oxydation, en phase gazeuse, de l'ammoniac en monoxyde d'azote selon :



$$2\ NH_3\ (g) + 5/2\ O_2\ (g) = 2\ NO\ (g) + 3\ H_2O(g)$$

dont l'enthalpie standard à 298 K est :

$$\Delta_r H^0 = -\ 452{,}37\ \mathrm{kJ.mol^{-1}}$$

Cette réaction se déroule dans une enceinte adiabatique, sous une pression constante de 5 bar ; le mélange initial, stœchiométrique, est introduit à 298 K. Calculer la température atteinte en fin de réaction. **SOS**

Données :

C_p^0 (J.K^{-1}.mol^{-1}) : gaz diatomiques : 27,2 + 0,004.T ;
H_2O (g) : 34,3 + 0,008.T.

SOS : *Tenir compte des données disponibles pour choisir le chemin en deux étapes équivalent à la transformation globale.*

Prendre garde au fait que les capacités calorifiques ne sont pas constantes.

Ne pas oublier qu'une température (en K) est toujours positive.

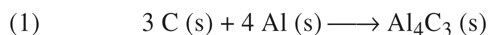
7 Calorimétrie

1 • Dans un calorimètre adiabatique, on introduit un fil de cuivre de résistance électrique R = 20,2 Ω. Cette résistance est reliée par des fils de résistance négligeable à un générateur extérieur. On fait passer dans le fil un courant d'intensité I = 156 mA pendant 725 s. La température du calorimètre a augmenté de 0,39 °C. Quelle est la capacité calorifique du calorimètre ?

2 • On introduit dans le calorimètre, initialement à 22,45 °C, une pièce métallique pesant 27,32 g et portée à 100 °C. À l'équilibre, calorimètre et pièce atteignent une température finale égale à 24,80 °C. Quelle est la capacité calorifique c du métal ?

8 Combinaison de réactions

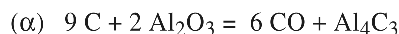
1 • Montrer que la réaction (1) :

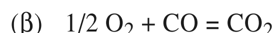

(1) $3\,C\,(s) + 4\,Al\,(s) \longrightarrow Al_4C_3\,(s)$

peut être considérée comme une combinaison linéaire des réactions (α), (β), (γ) et (δ).

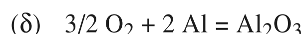
2 • En déduire l'enthalpie standard de la réaction (1) ; cette réaction est-elle exo- ou endothermique ?

Données :


(α) $9\,C + 2\,Al_2O_3 = 6\,CO + Al_4C_3$


(β) $1/2\,O_2 + CO = CO_2$


(γ) $C + O_2 = CO_2$


(δ) $3/2\,O_2 + 2\,Al = Al_2O_3$

$\Delta_{r\alpha}H^0$ = 2 559,0 kJ.mol^{-1} ; $\Delta_{r\beta}H^0$ = –283,0 kJ.mol^{-1} ;
$\Delta_{r\gamma}H^0$ = –393,5 kJ.mol^{-1} ; $\Delta_{r\delta}H^0$ = –1 675,7 kJ.mol^{-1}.

9 Utilisation des enthalpies standard de combustion

Les enthalpies standard de combustion des corps organiques, généralement importantes, ont été mesurées avec une grande précision. La table fournit les enthalpies standard de combustion à 298 K, Δ_cH^0, d'un certain nombre de corps. Dans tous les cas, les produits de combustion sont le dioxyde de carbone gazeux et l'eau liquide.
Déterminer les enthalpies standard de réaction à 298 K, Δ_rH^0, pour les réactions suivantes : **SOS**

a. éthylène C_2H_4 (g) + eau (ℓ) = éthanol C_2H_5OH (ℓ)

b. heptane C_7H_{16} (g)
= butane C_4H_{10} (g) + propène C_3H_6 (g)

c. hexane C_6H_{14} (ℓ) = benzène C_6H_6 (ℓ) + 4 H_2 (g)

d. éthanol C_2H_5OH (ℓ) + O_2
= acide éthanoïque $C_2H_4O_2$ (ℓ) + H_2O (ℓ)

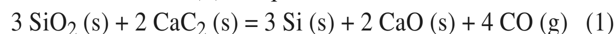
Données : Δ_cH^0 (kJ.mol^{-1}) :

C_4H_{10} (g) : – 2 878,51 ; H_2 (g) : – 285,84 ;
C_2H_4 (g) : – 1 410,97 ; C_6H_{14} (ℓ) : – 4 162,78 ;
C_6H_6 (ℓ) : – 3 268,1 ; C_3H_6 (g) : – 2 058,2 ;
$C_2H_4O_2$ (ℓ) : – 872,4 ; C_2H_5OH (ℓ) : – 1 366,95 ;
C_7H_{16} (g) : – 4 811,2.

SOS : *Constituer un cycle de réactions pour passer des réactifs aux produits, par l'intermédiaire du dioxyde de carbone gazeux et de l'eau liquide.*

10 Combinaison de réactions

1 • Le silicium est fabriqué à partir de la silice SiO_2 (s) selon la réaction (1) d'équation :


$3\,SiO_2\,(s) + 2\,CaC_2\,(s) = 3\,Si\,(s) + 2\,CaO\,(s) + 4\,CO\,(g)$ (1)

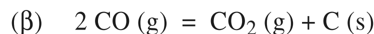
Montrer que la réaction (1) peut être considérée comme une combinaison linéaire des réactions (α), (β), (γ) et (δ).

2 • En déduire l'enthalpie standard de la réaction (1) ; cette réaction est-elle exo- ou endothermique ?

3 • Quel est le transfert thermique entre le système et le milieu extérieur lorsqu'on prépare 50 kg de silicium ?

Données :


(α) $3\,C\,(s) + CaO\,(s) = CO + CaC_2\,(s)$


(β) $2\,CO\,(g) = CO_2\,(g) + C\,(s)$


(γ) $C + O_2 = CO_2$


(δ) $O_2\,(g) + Si\,(s) = SiO_2\,(s)$

$\Delta_{r\alpha}H^0$ = 464,4 kJ.mol^{-1} ; $\Delta_{r\beta}H^0$ = –172,5 kJ.mol^{-1} ;
$\Delta_{r\gamma}H^0$ = –393,5 kJ.mol^{-1} ; $\Delta_{r\delta}H^0$ = –910,7 kJ.mol^{-1}.
Masse molaire : M(Si) = 28,1 g.mol^{-1}.

Exercices

11 Réaction de formation

Parmi les réactions suivantes, quelles sont les réactions de formation à 298 K ? **SOS**

a. $NO\ (g) + 1/2\ O_2\ (g) = NO_2\ (g)$

b. $N\ (g) + O_2\ (g) = NO_2\ (g)$

c. $N\ (g) + 2\ O\ (g) = NO_2(g)$

d. $1/2\ N_2\ (g) + 1/2\ O_2\ (g) = NO(g)$

e. $CaO\ (s) + CO_2\ (g) = CaCO_3\ (s)$

f. $Na\ (s) + 1/2\ Cl_2\ (g) = NaCl\ (s)$

g. $Ca\ (s) + C\ (graphite) + 3/2\ O_2\ (g) = CaCO_3\ (s)$

h. $Na\ (s) + 1/2\ Cl_2\ (g) = NaCl\ (liq)$

SOS : *Tenir compte de la définition de l'état standard de référence et du rôle de l'état physique des produits et des réactifs.*

12 Utilisation des enthalpies standard de formation

Déterminer $\Delta_r H°$ à 298 K pour les réactions suivantes ; quelles sont les réactions exothermiques ?

a. $3\ O_2 = 2\ O_3$

b. $2\ FeS_2\ (s) + 11/2\ O_2 = Fe_2O_3\ (s) + 4\ SO_2\ (g)$

c. $NH_3\ (g) + HCl\ (g) = NH_4Cl\ (s)$

d. $CuSO_4\ ,\ 5\ H_2O\ (s) = CuSO_4\ (s) + 5\ H_2O\ (g)$

e. $H_2S + Cl_2 = 2\ HCl\ (g) + S\ (s)$

f. $2\ NH_3\ (g) + 3/2\ O_2 = N_2\ (g) + 3\ H_2O\ (\ell)$

Données :

$\Delta_f H°$ (kJ.mol^{-1}) à 298 K :

FeS_2 (s) : – 178,2 ; Fe_2O_3 (s) : – 822,2 ;
H_2O (ℓ) : – 285,83 ; SO_2 (g) : – 296,8 ;
NH_3 (g) : – 45,94 ; HCl (g) : – 92,31 ;
NH_4Cl (s) : – 314,4 ; H_2O (g) : – 241,83 ;
H_2S (g) : – 20,6 ; O_3 (g) : 142,7 ;
$CuSO_4$ (s) : – 771,4 ; $CuSO_4$, 5 H_2O (s) : – 2 278,0.

13 Enthalpie molaire

Soit T_r une température de référence choisie arbitrairement ; dans ce qui suit, on prendra T_r = 298 K.

1 • Exprimer $H^0_{m,s}(T)$; $H^0_{m,\ell}(T)$; $H^0_{m,v}(T)$, enthalpies molaires standard du cuivre dans ses différents états physiques, en fonction de la température et de $H^0_{m,s}(T_r)$. **SOS**

2 • Représenter qualitativement les variations de l'enthalpie molaire standard du cuivre dans son état physique stable, en fonction de la température.

Données sous la pression standard p^0 :

L_{fus}, chaleur latente massique de fusion à T_{fus} ; L_{vap}, chaleur latente massique de vaporisation à T_{vap} ; c_{ps}, $c_{p\ell}$, et c_{pv}, capacités thermiques massiques respectivement du solide, du liquide et du gaz.

matériau	T_{fus} (K)	T_{vap} (K)	L_{fus} (kJ.kg^{-1})	L_{vap} (kJ.kg^{-1})
cuivre	1 356	2 840	205	4 800

matériau	c_{ps} (J.K^{-1}.kg^{-1})	$c_{p\ell}$ (J.K^{-1}.kg^{-1})	c_{pv} (J.K^{-1}.kg^{-1})	M (g.mol^{-1})
cuivre	380	494	328	63,5

On néglige les variations des capacités thermiques massiques en fonction de la température.

SOS : 1) *Distinguer grandeurs massiques et molaires. Revoir si nécessaire la définition des chaleurs latentes.*

14 Régulation thermique

L'activité métabolique d'un être humain de masse m = 70 kg libère quotidiennement une énergie d'environ 10 MJ.

1 • Si le corps humain constituait un système isolé, quelle serait sa variation de température provoquée en un jour par le métabolisme ?

2 • En réalité, la température des êtres vivants est régulée par divers mécanismes ; l'un d'eux est l'évaporation d'eau, assurée par la respiration et la transpiration.
Si l'évaporation était le seul mécanisme en œuvre, quelle masse d'eau devrait être vaporisée chaque jour pour maintenir constante la température de l'organisme ?

Données :

Capacité calorifique massique du corps humain :

$$c = 4{,}18\ \text{kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}.$$

Enthalpie de vaporisation de l'eau à la température du corps (37 °C) : 44 kJ.mol^{-1}.

15 Changement d'état et enthalpie standard de réaction

On considère la réaction de réduction de l'oxyde de magnésium par le carbone :



$$MgO\ (s) + C\ (graph) = Mg + CO\ (g)$$

Selon la température, le métal obtenu est solide, liquide ou gazeux.

Sous la pression de 101,3 kPa, le magnésium fond à 651 °C et bout à 1 107 °C ; les enthalpies molaires standard de fusion et de vaporisation sont respectivement de 8,96 et de 136,0 kJ.mol^{-1}. Exprimer l'enthalpie de réaction en fonction de la température.

Données :

$\Delta_f H°$ (kJ.mol^{-1}) à 298 K et $C_p{}^0$ (J.K^{-1}.mol^{-1}) :

CO (g) : $\Delta_f H^0 = -110{,}52$; $C_p{}^0 = 32{,}4$.

MgO (s) : $\Delta_f H^0 = -601{,}83$; $C_p{}^0 = 37{,}8$.

C (graphite) : $C_p^0 = 22{,}2$.

Mg : C_p^0 (s) = 23,9 ; C_p^0 (ℓ)= 32,5 ; C_p^0 (g)= 21,0.

16 Enthalpies de liaison N/N

À 298 K, les enthalpies standard de formation $\Delta_f H°$ de N(g), de H(g), de l'ammoniac NH_3(g) et de l'hydrazine N_2H_4(g) sont respectivement, en kJ.mol^{-1} : + 472,70 ; + 218,0 ; – 45,94 ; + 95,42.

Calculer les énergies de liaison N–H et N–N.

Comparer cette dernière valeur à l'enthalpie de dissociation de la molécule de diazote. Que peut-on en conclure ?

17 Enthalpies de liaison et de combustion

Connaissant les enthalpies standard de formation, à 298 K, en kJ.mol^{-1} :

méthane CH_4 (g) : – 74,60 ;

éthane C_2H_6 (g) : – 84,67 ;

éthène C_2H_4 (g) : + 52,40 ;

acétylène (ou éthyne) C_2H_2 (g) : + 227,40 ;

carbone C (g) : + 716,68 ;

hydrogène H (g) : + 218,00 ;

eau H_2O (ℓ) : – 285,83 ;

dioxyde de carbone CO_2 (g) : – 393,51.

1 • Calculer les enthalpies de liaison C–H, C–C, C=C, C≡C. **SOS**

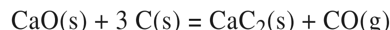
2 • En déduire $\Delta_f H° = f(n)$ de l'alcane C_nH_{2n+2}.

3 • Calculer $\Delta_r H° = f(n)$ pour la réaction de combustion de l'alcane C_nH_{2n+2}.

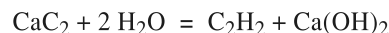
SOS : 1) *Écrire les formules de Lewis des quatre molécules d'hydrocarbure. Exprimer l'enthalpie d'atomisation de ces molécules en fonction des enthalpies de liaison, puis en fonction de leurs enthalpies standard de formation.*

18 Fabrication de l'acétylène

L'acétylène a longtemps été préparé à partir du carbure de calcium CaC_2. La première étape est l'obtention, au four électrique, du carbure de calcium, selon :


$$CaO(s) + 3\,C(s) = CaC_2(s) + CO(g)$$

La deuxième étape est l'hydrolyse du carbure de calcium selon :


$$CaC_2 + 2\,H_2O = C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

1 • Calculer l'enthalpie standard de la première réaction à 298 K. En fait, la température du four est de 1 700 °C et le carbure de calcium est obtenu à l'état liquide. Calculer $\Delta_r H°$ dans ces conditions. **SOS**

2 • Le rendement énergétique de l'installation est de 60 %. Calculer, en kW.h, l'énergie nécessaire pour produire 1 tonne de carbure de calcium.

Données :

$\Delta_f H^0$ (kJ.mol^{-1}) à 298 K : CaC_2 (s) : – 62,78 ;

CaO (s) : – 635,09 ; CO (g) : – 110,53.

C_p^0 (J.K^{-1}.mol^{-1}) : CaO (s) : 42,8;

CO (g) : 29,31 + 3,07.10^{-3}.T ;

C (s) : 6,3 + 10,87.10^{-3}.T ; CaC_2 (s) : 72,43.

Enthalpie molaire de fusion de CaC_2 (kJ.mol^{-1}) : + 7,8.

Masses molaires (g.mol^{-1}) : Ca : 40,08 ; C : 12,01.

SOS : 1) *Tenir compte du changement d'état.*

Utilisation des acquis

19 Combustion des alcanes

On s'intéresse à la combustion des premiers alcanes : méthane CH_4, propane C_3H_8, butane C_4H_{10}, couramment utilisés comme combustibles domestiques.

À température ambiante, la combustion d'un alcane gazeux C_nH_{2n+2} dans une quantité suffisante de dioxygène conduit à la formation de CO_2 (gaz) et de H_2O (ℓ).

Données : (on travaille dans la suite à 25 °C sous 1 bar) :

Enthalpies standard de formation, notées $\Delta_f H^0$:

CO_2 (g) : – 394 kJ.mol^{-1} ; H_2O (ℓ) : – 286 kJ.mol^{-1} ;

C (gaz) : + 719 kJ.mol^{-1}.

Enthalpies standard de liaison, $\Delta_{liais} H^0$:

H–H : 435 kJ.mol^{-1} ; C–C : 360 kJ.mol^{-1} ;

C–H : 418 kJ.mol^{-1}.

1 • Quelle est la signification du signe d'une enthalpie de réaction ? Que signifie « standard » ? Que signifie « enthalpie standard de formation » ?

2 • a. Définir une « réaction d'atomisation ».
b. Écrire l'équation de la réaction d'atomisation d'un alcane C_nH_{2n+2}, et exprimer littéralement l'enthalpie standard de réaction correspondante, notée $\Delta_{at}H^0$, en fonction de n et des données. **SOS**

3 • Écrire l'équation de la combustion d'une mole d'alcane C_nH_{2n+2}, à l'aide d'un cycle enthalpique utilisant la réaction d'atomisation et les données. Exprimer numériquement son enthalpie standard Δ_rH^0 (298 K) en fonction de n. On représentera clairement les étapes envisagées. **SOS**

4 • Lorsqu'on effectue la combustion de x moles d'alcane dans les conditions précédentes, comment s'exprime par rapport à Δ_rH^0 (298 K) la quantité d'énergie libérée ? Exprimer alors l'énergie $q(n)$ libérée par la combustion de 1 kg de C_nH_{2n+2}, en fonction de n, en $MJ.kg^{-1}$.

5 • Comparer $q(n)$ pour les trois alcanes présentés plus haut.

6 • La capacité thermique de l'eau liquide étant prise égale à 4,2 $kJ.kg^{-1}.K^{-1}$ entre 20 et 100 °C, calculer, pour chacun des trois combustibles, la quantité minimale en mole de dioxyde de carbone produit lorsqu'on chauffe 1,00 L d'eau de 20 à 100 °C.

7 • Conclure quant aux qualités comparées des combustibles étudiés.

SOS : 2 • *Dénombrer les liaisons présentes dans une molécule d'alcane* C_nH_{2n+2}.

3 • *L'état standard de référence du carbone à 298 K est le graphite.*

20 Enthalpie de liaison C–Cl

À 25° C, l'enthalpie standard de formation, Δ_fH^0, du trichlorométhane $CHCl_3$ liquide est de $-131,83$ $kJ.mol^{-1}$ et la chaleur latente massique de vaporisation de $CHCl_3$ est de 257 $J.g^{-1}$.

1 • Calculer Δ_fH^0 pour $CHCl_3$ gaz. **SOS**

2 • Sachant que les enthalpies standard de formation Δ_fH^0 de Cl (g), de H (g) et de C(g) sont respectivement de 121,3 ; 218,0 ; 716,7 $kJ.mol^{-1}$ et que l'enthalpie de liaison C–H est de 415 $kJ.mol^{-1}$, calculer l'enthalpie de liaison C–Cl.

3 • En déduire Δ_fH^0 pour CCl_4 gaz.

Données :
Masse molaire ($g.mol^{-1}$) : C : 12,01 ; H : 1,01 ; Cl : 35,45.

SOS : 1) *Distinguer grandeurs molaire et massique.*

21 Énergie de résonance

L'acroléine, dont le nom systématique est le prop-2-ènal, a pour formule semi-développée : $CH_2=CH-CH=O$. À 25 °C, sous 100 kPa, elle est liquide.

1 • Calculer son enthalpie standard de formation à 25 °C connaissant son enthalpie standard de combustion en eau liquide et dioxyde de carbone.

2 • Calculer son enthalpie standard de formation à partir des énergies de liaison. **SOS**

3 • Mettre en évidence les formes mésomères de la molécule et interpréter le résultat précédent.

Données : ΔH^0 ($kJ.mol^{-1}$) à 298 K :
Δ_fH^0 : H_2O (ℓ) : $-285,83$; CO_2 (g) : $-393,51$;
C(g) : + 716,68.
Δ_rH^0 : combustion de C_3H_4O : $-1\,628,53$;
vaporisation de C_3H_4O : + 20,9.
Δ_dH^0 enthalpie de dissociation de liaison ($kJ.mol^{-1}$) :
H–H : 436 ; C–C : 345 ; C=C : 615 ; C=O : 743 ; C–H : 415 ; O=O : 498.

SOS : 2) *Les énergies de liaison permettent le calcul des grandeurs de réaction en phase gazeuse.*

22 Fabrication de l'acétylène

Actuellement, l'acétylène (ou éthyne) C_2H_2 est produit par pyrolyse du méthane, principal constituant du gaz naturel.

1 • Écrire l'équation de la réaction sachant qu'elle fournit du dihydrogène comme sous-produit. Calculer Δ_rH^0 à 25 °C, puis à 1 500 °C, température qui correspond aux conditions industrielles.

2 • Le mélange réactionnel est initialement à 25 °C et comprend du méthane et du dioxygène en défaut. La combustion du méthane en dioxyde de carbone et vapeur d'eau fournit l'énergie thermique nécessaire pour atteindre 1 500 °C et effectuer la pyrolyse du méthane restant. En admettant que l'ensemble des opérations se déroule dans un réacteur adiabatique, sous une pression constante et égale à 1 bar, calculer la valeur *minimale* que doit avoir la fraction molaire en dioxygène dans le mélange initial. **SOS**

Données :
Δ_fH^0 ($kJ.mol^{-1}$) à 298 K :
CH_4 (g) : $-74,60$; C_2H_2 (g) : $+227,40$; H_2O (g) : $-241,83$; CO_2 (g) : $-393,51$.
C_p^0 ($J.K^{-1}.mol^{-1}$) :
CH_4 (g) : 72,6 ; H_2 (g) : 30,8 ; C_2H_2 (g) : 64,6 ; H_2O (g) : 41,2 ; CO_2 (g) : 53,3.

Masses molaires ($g.mol^{-1}$) : Ca : 40,08 ; C : 12,01.

SOS : *Exprimer le Premier Principe pour le système. Compte tenu des conditions, montrer que H se conserve.*

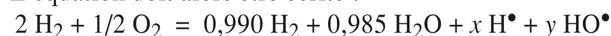
23 Propulsion de fusées

La réaction entre le dihydrogène et le dioxygène est utilisée pour la propulsion de lanceurs comme Ariane ou la navette spatiale américaine.

1 • En admettant que les réactifs, à 298 K, soient mélangés dans les proportions stœchiométriques, calculer la température maximale ou *température de flamme adiabatique* atteinte par les produits.

2 • En fait, le mélange réactionnel est enrichi en dihydrogène et correspond à (2 H_2 + 1/2 O_2). Quelle est, dans ce cas, la température maximale ? **SOS**

3 • À de telles températures, le mélange final comporte des quantités notables de radicaux tels que $H^{\bullet}$ ou $HO^{\bullet}$. L'équation doit alors être écrite :



$$2\,H_2 + 1/2\,O_2 \;=\; 0{,}990\,H_2 + 0{,}985\,H_2O + x\,H^{\bullet} + y\,HO^{\bullet}$$

a. Déterminer x et y. **SOS**

b. Calculer l'enthalpie de réaction à 298 K.

c. Justifier la capacité calorifique molaire à pression constante du radical H. **SOS**

d. Évaluer la température finale .

Données :

$\Delta_f H^0$ ($kJ.mol^{-1}$) à 298 K :

H_2O(g) : – 241,83 ; H(g) : + 217,94 ; O(g) :+ 249,17.

$\Delta_r H^0$ ($kJ.mol^{-1}$) à 298 K : $^{\bullet}OH = {}^{\bullet}H + O$: + 428,0.

C_p^0 ($J.K^{-1}.mol^{-1}$) :

H_2 : $27{,}28 + 3{,}26.10^{-3}.T$;

O_2 : $29{,}96 + 4{,}18.10^{-3}.T$;

H_2O : $30{,}54 + 10{,}29.10^{-3}.T$;

$^{\bullet}OH$: $28{,}66 + 2{,}26.10^{-3}.T$; $^{\bullet}H$: 20,79.

SOS : 2 • *La température est maximale, le système évolue adiabatiquement.*

3 • a. *Utiliser la conservation des éléments.*

b. *Revoir les facteurs qui déterminent la valeur de C_p^0.*

24 Consommation d'une automobile

On considère une automobile roulant à 130 $km.h^{-1}$ quand la puissance $\mathcal{P}$ de son moteur est de 55 ch. Le carburant utilisé est de l'octane, de masse volumique ρ égale à 720 $kg.m^{-3}$. Le rendement global du moteur est de η = 29 %. Calculer sa consommation en carburant, C, en litre pour 100 km.

Données : $\Delta_f H^0$ ($kJ.mol^{-1}$) à 298 K :
carbone C (g) : + 716,7 ; hydrogène H (g) :+ 218,0 ; eau H_2O (g) : – 241,8 ; dioxyde CO_2 (g) : – 393,5.
Enthalpie moyenne de liaison ($kJ.mol^{-1}$) :
C–H : 415 ; C–C : 345.
ΔH^0_{vap} (octane) = 30 $kJ.mol^{-1}$; 1 ch = 736 W.

25 Métallurgie du zinc par voie sèche

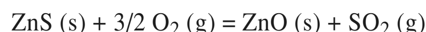
composé	ZnO (s)	ZnS (s)	SO_2 (g)	O_2 (g)
$\Delta_f H^0$ ($kJ.mol^{-1}$)	– 347,98	– 202,92	– 296,9	0

Capacités calorifiques standard moyennes dans les domaines de températures envisagées :

composé	ZnS (s)	ZnO (s)	SO_2 (g)
C_p^0 ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	58,05	51,64	51,10

composé	O_2 (g)	N_2 (g)	SiO_2 (s)
C_p^0 ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	34,24	30,65	72,65

Masse molaire ($g.mol^{-1}$) : SiO_2 : 60,1 ; ZnS : 97,5.
La métallurgie du zinc à partir de la blende ZnS se fait en deux étapes, le grillage de la blende et la réduction de l'oxyde de zinc. Nous nous proposons d'étudier le grillage de la blende. Cette opération consiste à brûler la blende dans l'air pour la transformer suivant l'équation :



$$ZnS\,(s) + 3/2\,O_2\,(g) = ZnO\,(s) + SO_2\,(g)$$

Cette réaction se fait à 1 350 K. On cherche à déterminer si elle peut être *auto-entretenue*, c'est-à-dire si la chaleur produite par la réaction est suffisante pour porter les réactifs de la température ambiante à la température de la réaction.

1 • À l'aide des données thermodynamiques ci-dessus, calculer l'enthalpie standard de la réaction de grillage à 1 350 K. On considérera les capacités calorifiques comme indépendantes de la température dans le domaine de température envisagé.

2 • On suppose d'abord que le minerai n'est formé que de sulfure de zinc. À quelle température serait porté un mélange stœchiométrique formé d'une mole de ZnS et de la quantité d'air appropriée, initialement à 298 K, par la chaleur dégagée lors du grillage à 1 350 K du ZnS dans les conditions standard. On considérera l'air comme un mélange de 1 mole de O_2 et de 4 moles de N_2. Conclure sur la possibilité de caractère *auto-entretenu* de la réaction.

3 • En réalité, la blende utilisée n'est pas pure. Elle est associée à une *gangue* que nous admettrons constituée de silice SiO_2. Quelle doit être dans ce cas la teneur minimale en ZnS du minerai pour que la réaction soit auto-entretenue ? On donnera la réponse en gramme de ZnS pour cent gramme de minerai.

16 Équilibres acido-basiques

OBJECTIFS

- Savoir définir l'activité d'une espèce chimique, le quotient de réaction Q et connaître la relation existant entre Q à l'équilibre et la constante d'équilibre.
- Connaître les conditions d'évolution d'un système chimique.
- Connaître les définitions caractéristiques des réactions acido-basiques : couple acide-base, constante d'acidité, domaines de prédominance, solution tampon…
- Savoir déterminer, par le calcul, une valeur approchée du pH d'une solution aqueuse.
- Savoir exploiter les résultats d'un dosage.

PRÉREQUIS

- Mises en solution des espèces ioniques et moléculaires ; grandeurs caractéristiques des solutions obtenues (*cf.* 1re *S et Term. S*).
- Avancement de réaction (*cf.* 1re *S et Term. S*) ; taux d'avancement (*Term. S*).
- Quotient de réaction, constante d'équilibre et évolution d'un système en solution aqueuse (*cf. Term. S*).
- Réactions acido-basiques (*cf.* 1re *S et Term. S*).
- Dosages acido-basiques par pH-métrie et conductimétrie (*cf. Term. S*).

INTRODUCTION

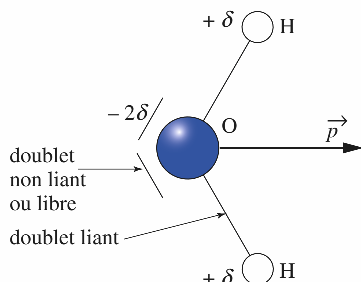
De très nombreux systèmes sont le siège de réactions acido-basiques. Ces réactions participent à la vie et au développement de tout organisme vivant et interviennent dans l'évolution de nombreuses synthèses industrielles.

Les réactions acido-basiques sont régulièrement mises en œuvre dans la séparation, l'identification et le dosage des constituants d'un mélange.

L'utilisation du quotient de réaction Q et du critère d'évolution d'un système, commencée en classe de Terminale, est ici indispensable pour interpréter les phénomènes observés.

Après avoir rappelé les principales définitions vues au Lycée, ce chapitre est consacré à l'exposé de quelques méthodes de calculs de pH et à l'exploitation des principales techniques mises en œuvres lors de dosage acido-basiques.

(*) Dans une solution, les *solutés* sont usuellement présents en faible quantité, contrairement au solvant qui est l'espèce très largement majoritaire.

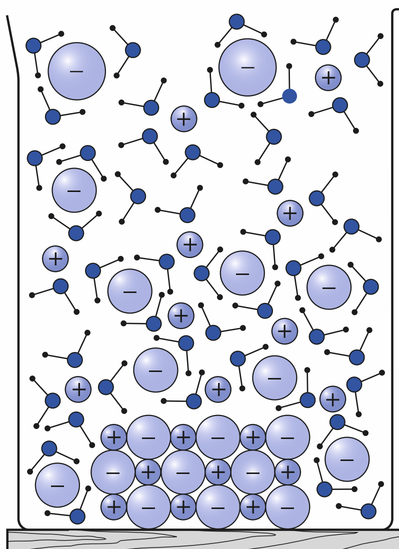


Doc. 1 La molécule d'eau est polaire.

(**) Le *debye*, de symbole *D*, est l'unité de moment dipolaire utilisée en Chimie :

$$1{,}00\ \text{D} \approx 3{,}33 \,.\, 10^{-30}\ \text{C}\,.\,\text{m}$$

(***) Les ions en solution aqueuse seront généralement notés sans la précision (aq) par souci de simplification.



Doc. 4 La dislocation du cristal en ses ions, l'hydratation et la dispersion de ceux-ci sont les trois étapes de la dissolution d'un solide ionique dans l'eau.

1 Solutions aqueuses

L'eau étant le solvant le plus utilisé en Chimie, il est nécessaire de préciser quelques caractéristiques de ce liquide et de rappeler diverses définitions relatives aux solutions aqueuses.

1.1 • Rappels de quelques définitions

Une **solution aqueuse** s'obtient en dissolvant un ou plusieurs **solutés**(*) dans de **l'eau** qui constitue le **solvant**(*).

La **dissolution** est un **phénomène limité** : au-delà d'une certaine quantité ajoutée, le soluté ne se dissout plus ; on dit alors que **la solution est saturée**.

La conductivité électrique d'une solution aqueuse est due à la présence d'ions. L'eau pure a une conductivité électrique très faible. Un **électrolyte** est un composé qui, mis en solution dans un solvant, ici l'eau, en accroît la conductivité électrique. Le chlorure de sodium et le chlorure d'hydrogène sont des électrolytes : leurs solutions contiennent des ions et constituent des **solutions électrolytiques** (*cf. annexe* 2).

1.2 • L'eau : solvant ionisant, solvatant et dispersant

La molécule d'eau est coudée. L'atome d'oxygène étant plus électronégatif que celui d'hydrogène, la molécule d'eau est polaire (*doc.* 1) ; son **moment dipolaire est élevé** : $p(H_2O) = 1{,}85$ D(**) à 20 °C (*doc.* 2).

L'eau possède également une **constante diélectrique élevée**, à 20 °C : $\varepsilon_r \approx 80$; cela signifie, par exemple, que la force électrostatique entre un anion et un cation est environ 80 fois plus faible dans l'eau que dans le vide (*doc.* 3).

Dans l'eau, les ions s'entourent de molécules d'eau : on dit qu'ils sont **solvatés** ou, plus précisément ici, **hydratés**. Le nombre de molécules d'eau entourant un ion est d'autant plus élevé que celui-ci est petit et fortement chargé(***).

En assimilant les molécules d'eau à des dipôles électrostatiques, il est possible d'interpréter, comme nous l'avons vu en classe de Première :

– la dissolution d'un solide ionique (*doc.* 4),

– l'ionisation d'une molécule polaire dans l'eau (*doc.* 5, page suivante).

solvant	p(D)	ε_r
benzène	0,00	2,3
sulfure de carbone	0,00	2,6
éther	1,15	4,4
éthanol	1,70	24,3
méthanol	1,70	32,6
eau	1,85	80,0
glycol	2,30	37,7
acétone	2,90	20,7

Doc. 2 Moment dipolaire p et constante diélectrique ε_r de quelques solvants.
Le pouvoir ionisant du solvant est d'autant plus grand que p est élevé et son pouvoir dissociant croît avec ε_r.

$q > 0$ $\quad \vec{f} \quad \vec{f}' \quad$ $q' < 0$; r

• dans le vide :

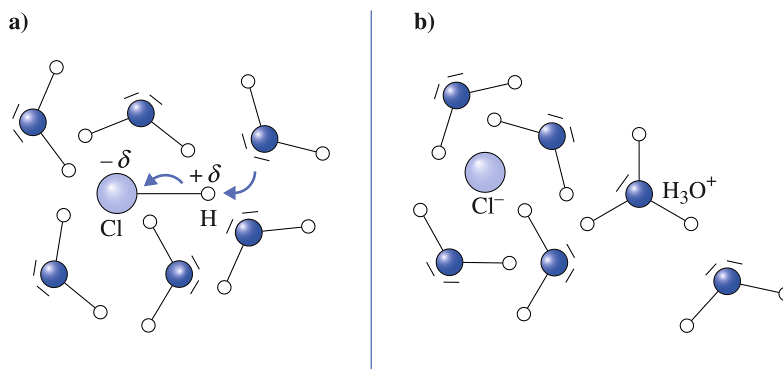
$$\|\vec{f}_v\| = \|\vec{f}'_v\| = \frac{|qq'|}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$$

• dans un solvant :

$$\|\vec{f}_s\| = \|\vec{f}'_s\| = \frac{|qq'|}{4\pi\varepsilon_0 \boldsymbol{\varepsilon_r} r^2} = \frac{\|\vec{f}_v\|}{\varepsilon_r}$$

Doc. 3 Loi de Coulomb dans le vide et dans un solvant de constante diélectrique ε_r.

Doc. 5 Dissolution d'un composé moléculaire dans l'eau, par exemple HCl. L'eau et le chlorure d'hydrogène étant des molécules polaires, elles interagissent **(a)** ; il se forme alors deux ions solvatés (ici Cl^- et H_3O^+). L'eau ayant une constante diélectrique élevée ($\varepsilon_r \approx 80$), ces ions, sous l'effet de l'agitation thermique, se séparent et les ions hydratés se dispersent **(b)**.



Grâce à son moment dipolaire et à sa constante diélectrique élevés, l'eau est un solvant hydratant, ionisant, dissociant et dispersant.

1.3 • Réactions en solutions aqueuses

Dans une solution aqueuse, l'eau et les espèces ioniques ou moléculaires présentes peuvent participer à des équilibres chimiques que l'on peut classer en quatre types suivant les particules (proton, ligand, électron, …) échangées. On distingue ainsi :

– les équilibres acido-basiques ;

– les équilibres de complexation ;

– les équilibres de précipitation ;

– les équilibres d'oxydo-réduction.

L'étude des trois derniers fait l'objet des chapitres 17, 18 et 19.

Les équilibres acido-basiques constituent la matière de ce chapitre. L'étude de ces équilibres fait appel au **critère d'évolution** vu en Terminale, son application nécessite quelques rappels ou compléments.

2 Évolution d'un système chimique

2.1 • Quotient de réaction ; activité d'un constituant

Le quotient de réaction, noté Q, est une grandeur qui caractérise un système chimique dans un état donné. L'évolution de sa valeur, en cours de réaction , nous renseigne sur le sens d'évolution du système considéré. Son expression fait intervenir l'**activité** des espèces considérées.

2.1.1. Activité d'une espèce chimique

L'activité $a(X)$ d'une espèce chimique (ou constituant physico-chimique) X est une grandeur sans dimension dont l'expression dépend de la nature et de l'état de l'espèce considérée :

– pour le solvant, c'est-à-dire l'eau dans des solutions aqueuses diluées :

$$a(H_2O) = 1{,}00$$

Une définition plus complète de l'activité d'une espèce chimique sera donnée en deuxième année.

Le plus souvent c^0 n'est pas mentionné dans l'expression de Q ; les concentrations des espèces sont alors nécessairement en $mol.L^{-1}$.

– pour un soluté X en solution diluée (concentration inférieure à 5.10^{-2} mol.L^{-1}) :

$$a(X) = [X] / c^0$$

où $c^0 = 1{,}00$ mol.L^{-1} et $[X]$ est la concentration du soluté exprimée en mol.L^{-1} ;

– pour un gaz X supposé parfait :

$$a(X) = P(X) / P^0$$

où P^0 est la pression standard de référence : $P^0 = 1{,}00$ bar $= 1{,}00.10^5$ Pa et $P(X)$ la pression partielle du gaz X exprimée dans la même unité que P^0 ;

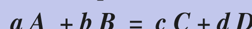
– pour un solide X ou un liquide X seuls dans leur phase, c'est-à-dire purs :

$$a(X) = 1{,}00$$

2.1.2. Quotient de réaction

■ Définition

Soit un système constitué, entre autres, des espèces A, B, C et D et au sein duquel se déroule la réaction d'équation :



$$a\,A + b\,B = c\,C + d\,D$$

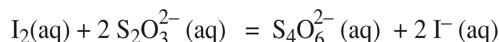
Pour ce système, le quotient de réaction Q, associé à cette équation est défini par :

$$Q = \frac{(a(C))^c \,.\, (a(D))^d}{(a(A))^a \,.\, (a(B))^b} \quad \textbf{(16.1)}$$

où $a(A)$, $a(B)$, $a(C)$, $a(D)$ sont respectivement les activités des espèces A, B, C et D.

L'état physique des espèces participant à la réaction doit toujours être indiqué.

Ainsi pour la réduction du diiode par l'ion thiosulfate selon l'équation :



$$I_2(aq) + 2\,S_2O_3^{2-}(aq) = S_4O_6^{2-}(aq) + 2\,I^-(aq)$$

$$Q = \frac{a(S_4O_6^{2-}) \,.\, (a(I^-))^2}{a(I_2) \,.\, (a(S_2O_3^{2-}))^2}$$

soit, comme toutes les espèces sont dissoutes en solution aqueuse, supposée diluée :

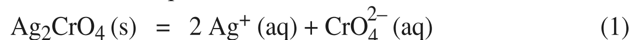
$$Q = \frac{[S_4O_6^{2-}] \,.\, [I^-]^2}{[I_2] \,.\, [S_2O_3^{2-}]^2}$$

■ Propriétés

• Le quotient de réaction Q, comme l'activité d'une espèce, est une **grandeur sans dimension**.

• L'expression du quotient Q d'une réaction dépend de l'équation de cette réaction. Ainsi pour la réaction d'équation :

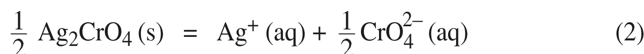
$Ag_2CrO_4(s)$ étant solide son activité est égale à 1.



$$Ag_2CrO_4(s) = 2\,Ag^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq) \quad (1)$$

$$Q_1 = [Ag^+]^2 . [CrO_4^{2-}]$$

alors que pour l'équation :



$$\frac{1}{2}\,Ag_2CrO_4(s) = Ag^+(aq) + \frac{1}{2}\,CrO_4^{2-}(aq) \quad (2)$$

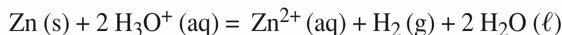
$$Q_2 = [Ag^+] . [CrO_4^{2-}]^{1/2} = (Q_1)^{1/2}$$

Il est nécessaire de toujours écrire l'équation de la réaction avant d'exprimer le quotient de réaction Q correspondant.

APPLICATION 1

Calcul de quotient de réaction

Soit l'oxydation du métal zinc par une solution diluée d'acide chlorhydrique, $H_3O^+ + Cl^-$*, selon la réaction d'équation :*



$$Zn\,(s) + 2\,H_3O^+\,(aq) = Zn^{2+}\,(aq) + H_2\,(g) + 2\,H_2O\,(\ell)$$

À un instant donné :

$[H_3O^+] = 0{,}20\ mol.L^{-1}$; $[Zn^{2+}] = 0{,}10\ mol.L^{-1}$;

$[Cl^-] = 400\ mmol.L^{-1}$; $P(H_2) = 20$ kPa.

1) *Déterminer l'activité de chacun des constituants du système.*

2) *En déduire la valeur du quotient de réaction à cet instant.*

1) L'eau étant le solvant : $\boldsymbol{a(H_2O) = 1{,}00}$.

Pour les espèces dissoutes, $a(X) = [X] / c^0$, avec $[X]$ en $mol.L^{-1}$ et $c^0 = 1{,}00\ mol.L^{-1}$;

soit : $a(H_3O^+) = 0{,}20 / 1{,}00 = \mathbf{0{,}20}$

$a(Zn^{2+}) = 0{,}10 / 1{,}00 = \mathbf{0{,}10}$

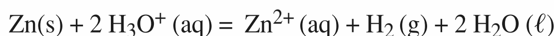
$a(Cl^-) = 400.10^{-3} / 1{,}00 = \mathbf{0{,}40}$

Pour le gaz dihydrogène, supposé parfait, $a(H_2) = P(H_2)/P^0$, ces deux pressions étant exprimées avec la même unité soit :

$$a(H_2) = 20.10^3 / 1{,}00.10^5 = \mathbf{0{,}20}$$

Pour le zinc, métal solide et pur : $\boldsymbol{a(Zn) = 1{,}00}$.

2) Pour la réaction d'équation :



$$Zn(s) + 2\,H_3O^+\,(aq) = Zn^{2+}\,(aq) + H_2\,(g) + 2\,H_2O\,(\ell)$$

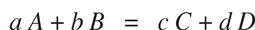
$$Q = \frac{a(Zn^{2+}).a(H_2).a((H_2O))^2}{a(Zn).(a(H_3O^+))^2}$$

$$Q = \frac{0{,}10 \times 0{,}20 \times 1{,}00^2}{1 \times 0{,}20^2} = \mathbf{0{,}50}$$

Pour s'entraîner : **ex. 1, 2 et 3**

2.2 • Constante thermodynamique ou constante d'équilibre K0(T) ; évolution d'un système

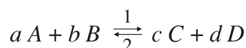
Soit un système constitué, entre autres, des espèces A, B, C et D au sein duquel peut se dérouler la réaction d'équation :



$$a\,A + b\,B \ = \ c\,C + d\,D$$

Lors du mélange des espèces A, B, C et D l'évolution du système peut se faire, soit dans le sens direct de l'écriture de cette équation, soit dans le sens inverse de cette écriture(*).

(*) Le sens direct de l'écriture de l'équation est souvent dit **sens 1** alors que le sens inverse constitue le **sens 2 ou – 1**.



$$a\,A + b\,B \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} c\,C + d\,D$$

Lorsque le système cesse d'évoluer, il atteint son état final caractérisé par son avancement final, noté ξ_f.

Si cet avancement final ξ_f est inférieur à l'avancement maximal ξ_{max}, l'état final du système alors obtenu constitue un état d'équilibre chimique. Cet état d'équilibre, dans lequel coexistent toutes les espèces mises en jeu par la réaction considérée, peut être caractérisé par un quotient de réaction noté $Q_{éq}$.

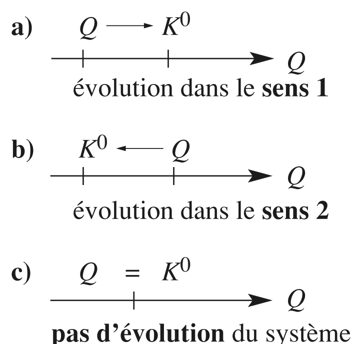
Le critère d'évolution *spontanée* de tout système chimique, qui sera établi en deuxième année, est admis sous la forme suivante.

Tout système, qui peut être le siège d'une réaction d'équation donnée, évolue de façon telle que le quotient de réaction Q associée à cette équation tend vers une valeur $K^0(T)$ qui ne dépend que de la température. À l'équilibre chimique :

$$Q_{éq} = K^0(T)$$

K^0 est appelée constante thermodynamique(**) ou constante d'équilibre. Comme le quotient de réaction Q, K^0 est une grandeur sans dimension.

(**) La définition thermodynamique de $K^0(T)$ sera donnée en deuxième année.



Doc. 6 Évolution spontanée d'un système.

Si, pour le système considéré :

- $Q < K^0$, le système tend à évoluer dans le sens direct ou **sens 1** (*doc.* 6 a) ;
- $Q > K^0$, le système tend à évoluer dans le sens inverse ou **sens 2** (*doc.* 6 b) ;
- $Q = K^0$, le système initial correspond à un état d'équilibre et il n'y a **pas d'évolution** (*doc.* 6 c).

Remarque

Un équilibre chimique est un équilibre dynamique : bien que la composition du système n'évolue plus, les deux réactions qui s'effectuent en sens inverse continuent de se produire, mais avec des vitesses opposées. Ainsi, pour le système général étudié ci-dessus , à l'équilibre chimique, il se consomme, à tout instant, autant de réactif A dans le sens 1 de la réaction qu'il s'en forme dans le sens 2.

2.3 • Réactions totales ; réactions nulles

2.3.1. Réaction totale

Une réaction peut être considérée comme totale(*) si l'avancement final ξ_f est égal à (ou très peu différent de) l'avancement maximal ξ_{max} de la réaction considérée :

$$\xi_f \approx \xi_{max}$$

Le taux d'avancement final $\tau_f = \xi_f / \xi_{max}$ est alors proche de 1.

(*) La réaction est alors souvent dite quantitative.

■ Le caractère total ou non d'une réaction dépend de la valeur de la **constante d'équilibre K^0** de la réaction considérée : plus la constante d'équilibre est grande, plus le taux d'avancement est proche de 1.
Il n'est cependant pas possible de donner de valeurs de K^0 au-delà de laquelle la réaction puisse être considérée comme totale, car cela dépend également des proportions dans lesquelles sont introduits les réactifs et des nombres stœchiométriques de la réaction (*cf. ex.* 5).

■ Le caractère total ou non d'une réaction dépend aussi de la **nature des espèces** mises en jeu et en particulier de leur **état physique**. En effet, si l'une des espèces consommées lors de l'évolution spontanée du système a été introduite en défaut et s'il s'agit d'un solide ou d'un liquide seul dans sa phase, il disparaît totalement du système(**) lors de l'évolution de celui-ci et **l'état d'équilibre chimique** ne peut être atteint. Ceci constitue une **rupture d'équilibre chimique :** faute de réactifs, plus aucune réaction ne se déroule au sein du système.

Cependant, l'état final est **un état d'équilibre**(***) : la pression, la température et la composition du système, qui n'évolue plus, peuvent être définies avec $\xi_f = \xi_{max}$, la valeur de ξ_{max} étant imposée par l'espèce en défaut.

(**) La concentration d'une espèce dissoute en solution ou la pression partielle d'un gaz dans un mélange peuvent atteindre des valeurs très faibles, leurs activités tendent alors vers zéro sans être nulles.
En revanche, un solide ou un liquide, seul dans sa phase, est présent ou absent du système. Son activité est alors respectivement égale à 1 ou à 0.

(***) Un système est en **équilibre** si ses paramètres intensifs (pression, température, composition) sont constants en l'absence de transfert de matière avec l'extérieur.
Il est en **équilibre chimique** si en plus les activités sont telles que le quotient de réaction soit égal à K^0.

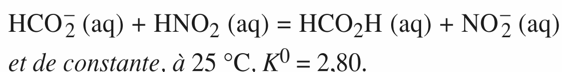
2.3.2. Réaction nulle

Une réaction peut être considérée comme nulle si, à l'équilibre, l'avancement est sensiblement égal à zéro : $\xi_{éq} = \xi_f \approx 0$ mol.

Dans ce cas, on peut considérer que le système n'évolue pas lors du mélange de ses constituants. Ce peut être le cas si le système considéré est, dès l'**état initial**, dans un **état d'équilibre** ou si **la constante d'équilibre est très faible**.

APPLICATION 2
Évolution d'un système acide-base

Un mélange d'acide méthanoïque HCO_2H*, d'acide nitreux* HNO_2*, d'ions méthanoate* HCO_2^- *et d'ions nitrite* NO_2^- *est susceptible d'évoluer suivant une réaction d'équation :*



$$HCO_2^- \text{ (aq)} + HNO_2 \text{ (aq)} = HCO_2H \text{ (aq)} + NO_2^- \text{ (aq)}$$

et de constante, à 25 °C, $K^0 = 2{,}80$.

Initialement, après mélange, mais avant toute réaction, les concentrations apportées valent :

$[HCO_2^-] = [HNO_2] = 0{,}0200 \text{ mol.L}^{-1}$;

$[HCO_2H] = [NO_2^-] = 0{,}0100 \text{ mol.L}^{-1}$.

1) *Dans quel sens évolue le système ?*

2) *Déterminer l'avancement volumique de la réaction à l'équilibre.*

3) *Cette réaction peut-elle être considérée comme totale ?*

1) Pour déterminer le sens d'évolution du système, il faut connaître la valeur du quotient de réaction Q.

$$Q = \frac{[HCO_2H].[NO_2^-]}{[HCO_2^-].[HNO_2]} = \frac{(0{,}0100)^2}{(0{,}0200)^2} = 0{,}250$$

$Q < K^0$, le **système évolue dans le sens direct** de l'écriture de l'équation ou **sens 1** : les ions méthanoate et l'acide nitreux introduits sont partiellement consommés jusqu'à ce que :

$$Q = Q_{éq} = K^0 \text{ à } 25 \text{ °C}$$

2) Soit $\xi_{V,\,éq}$ l'avancement volumique à l'équilibre, alors, en mol.L^{-1} :

$[HCO_2^-] = [HNO_2] = (0{,}0200 - \xi_{V,éq})$

$[HCO_2H] = [NO_2^-] = (0{,}0100 + \xi_{V,éq})$

À l'équilibre les activités des espèces vérifient

$$Q_{éq} = K^0$$

soit : $(0{,}0100 + \xi_{V,éq})^2 / (0{,}0200 - \xi_{V,éq})^2 = 2{,}80$

d'où : $\boldsymbol{\xi_{V,éq} = 8{,}8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}}$

3) Si la réaction avait été totale :

$$\xi_{V,f} = \xi_{V,max} \approx 0{,}020 \text{ mol.L}^{-1}$$

La réaction ne peut être considérée comme totale.

Pour s'entraîner : **ex. 4 et 5**

3 Réactions acido-basiques

Les réactions acido-basiques ont été étudiées en Première et en Terminale. Dans ce paragraphe, nous allons rappeler quelques définitions et préciser les diverses notions présentées dans ces classes.

3.1 • Couples acide-base

Selon le chimiste danois J.N. Brønsted (1879-1947) :

• Un acide est une espèce moléculaire ou ionique susceptible de *donner* un proton H^+ ou de provoquer la libération d'un proton du solvant.

• Une base est une espèce moléculaire ou ionique susceptible de *capter* un proton H^+.

Ces deux définitions sont complémentaires. À tout acide A, la définition associe une base B selon le *schéma formel* :



Cette écriture traduit la possibilité de passage réciproque de A à B et de B à A par transfert d'un proton.

(*) L'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (U.I.C.P.A.) préconise d'appeler **oxonium** l'ion H_3O^+.
L'ion oxonium hydraté H_3O^+ (aq) ou H^+ (aq) est l'**ion hydronium** (ou ion hydrogène).

L'acide et la base ainsi reliés sont dit **conjugués** ; ils forment un **couple acide-base** noté *A* / *B*.

Rappelons qu'un proton n'existe pas à l'état libre en solution : il est fixé par une molécule d'eau pour donner l'ion **hydronium H_3O^+ (aq)**(*).

Exemples :

■ L'acide nitreux HNO_2 est un acide dont la base conjuguée NO_2^- est l'ion nitrite :



$$HNO_2 \;=\; H^+ \;+\; NO_2^-$$

L'ammoniac NH_3 est la base conjuguée de l'ion ammonium NH_4^+ :



$$NH_4^+ \;=\; H^+ \;+\; NH_3$$

HNO_2 et NH_4^+ sont des acides car ils peuvent donner un proton.

Le dioxyde de carbone, le dioxyde de soufre sont des acides dans l'eau :



$$CO_2 + H_2O \;=\; H^+ \;+\; HCO_3^-$$
ion hydrogénocarbonate



$$SO_2 + H_2O \;=\; H^+ \;+\; HSO_3^-$$
ion hydrogénosulfite

Il en est de même pour des cations métalliques tels que Fe^{2+} :



$$Fe^{2+} + H_2O \;=\; H^+ \;+\; Fe(OH)^+$$

CO_2, SO_2, Fe^{2+} sont des acides car ils provoquent la libération d'un proton de l'eau.

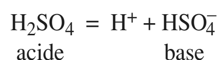
■ Un acide pouvant libérer plusieurs protons est appelé **polyacide**(**).

C'est le cas de l'acide sulfurique H_2SO_4, de l'acide phosphorique H_3PO_4, ...

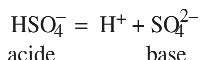
Une base pouvant capter plusieurs protons est appelée **polybase**(***).

C'est le cas de l'ion carbonate CO_3^{2-}, de l'ion sulfate SO_4^{2-}, …

(**) H_2SO_4 est un diacide ; sa dissociation se fait en deux étapes :

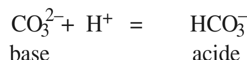


$$\underset{\text{acide}}{H_2SO_4} = H^+ + \underset{\text{base}}{HSO_4^-}$$

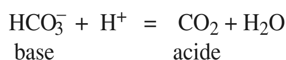


$$\underset{\text{acide}}{HSO_4^-} = H^+ + \underset{\text{base}}{SO_4^{2-}}$$

(***) CO_3^{2-} capte deux protons, en deux étapes, c'est une dibase :



$$\underset{\text{base}}{CO_3^{2-}} + H^+ = \underset{\text{acide}}{HCO_3^-}$$



$$\underset{\text{base}}{HCO_3^-} + H^+ = \underset{\text{acide}}{CO_2 + H_2O}$$

■ Une espèce qui est l'acide d'un couple et la base d'un autre couple est un **ampholyte** ; on dit aussi que c'est une espèce **amphotère**.

C'est le cas de l'ion hydrogénosulfate, espèce acide du couple HSO_4^- / SO_4^{2-} et espèce basique du couple H_2SO_4 / HSO_4^-.

3.2 • Couples acide-base de l'eau

L'eau est un ampholyte :
– c'est la base conjuguée de l'ion hydronium H_3O^+ :



$$H_3O^+ = H^+ + H_2O \qquad \textbf{couple } H_3O^+ / H_2O$$

– c'est l'acide conjugué de l'ion hydroxyde HO^- :



$$H_2O = H^+ + HO^- \qquad \textbf{couple } H_2O / HO^-$$

Dans toute solution aqueuse, l'eau et les ions hydroxyde et hydronium sont en équilibre :



$$2\,H_2O = H_3O^+ + HO^-$$

Cet équilibre, appelé équilibre d'**autoprotolyse de l'eau**, traduit le transfert d'un proton d'une molécule d'eau à une autre et apparaît comme le résultat de l'interaction des deux couples H_3O^+ / H_2O et H_2O / HO^-. Il est caractérisé par la constante d'équilibre K_e . La relation traduisant cet équilibre est :

$$K_e = \frac{a(H_3O^+) \,.\, a(HO^-)}{a(H_2O)^2}$$

Pour les solutions diluées (*cf.* § 2.1.1) : $a(H_2O) = 1{,}00$;

$$a(H_3O^+) = \frac{[H_3O^+]}{c^0} \;;\; a(HO^-) = \frac{[HO^-]}{c^0}$$

soit :

$$K_e = \frac{[H_3O^+] \,.\, [HO^-]}{1 \,.\, (c^0)^2}$$

température (°C)	K_e	pK_e
0	$0{,}11 . 10^{-14}$	14,96
10	$0{,}30 . 10^{-14}$	14,53
20	$0{,}69 . 10^{-14}$	14,16
25	$1{,}00 . 10^{-14}$	14,00
30	$1{,}48 . 10^{-14}$	13,83
40	$2{,}95 . 10^{-14}$	13,53
50	$5{,}50 . 10^{-14}$	13,26
60	$9{,}55 . 10^{-14}$	13,02
70	$15{,}50 . 10^{-14}$	12,80
80	$25{,}10 . 10^{-14}$	12,60
90	$38{,}00 . 10^{-14}$	12,42
100	$55{,}00 . 10^{-14}$	12,26

Doc. 7 Valeurs de K_e et pK_e à diverses températures : le produit ionique de l'eau K_e croît avec la température.

Pour simplifier l'écriture, on notera, par la suite, h la concentration en ion hydronium : $h = [H_3O^+]$

ou, plus simplement, en exprimant les concentrations en mol . L^{-1} :

$$K_e = [H_3O^+] . [HO^-] \qquad (16.2)$$

Cette constante d'équilibre, appelée **produit ionique de l'eau**, ne dépend que de la température (*doc.* 7). À 25 °C, $\mathbf{K_e = 1{,}0 . 10^{-14}}$.

On définit également pK_e par : $\mathbf{pK_e = -\log K_e}$ **(16.3)**

$$\text{À 25 °C :} \qquad pK_e = 14{,}0$$

3.3 • pH d'une solution

Toute solution aqueuse contenant des ions hydronium H_3O^+, peut être caractérisée par son pH, grandeur définie en 1909 par le chimiste danois Sørensen.

Par définition : $$pH = -\log a(H_3O^+)$$

Pour les solutions aqueuses diluées : $a(H_3O^+) = \dfrac{[H_3O^+]}{c^0}$

soit : $$pH = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{c^0}\right)$$

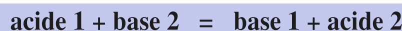
Par simplification, on écrira par la suite :

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log h \qquad (16.4)$$

expression dans laquelle la concentration est alors *nécessairement* exprimée en mol . L^{-1}.

En notant p$X = -\log [X]$, le développement de l'équation **(16.2)** donne :

$$pK_e = pH + pOH \qquad (16.5)$$



3.4 • Constante d'acidité d'un couple acide-base

3.4.1. Réactions acido-basiques

Les protons n'existant pas à l'état libre en solution, un **acide 1** ne peut céder de protons que s'il est mis en présence d'une **base 2** susceptible de les capter. La réaction de transfert de protons correspondante constitue une réaction acide-base ; son équation peut s'écrire :

acide 1 + base 2 = base 1 + acide 2

Lorsque l'équilibre chimique est atteint, les concentrations des espèces chimiques intervenant dans cette réaction, vérifient, en solution suffisamment diluée, la relation **(16.6)** traduisant l'existence d'un équilibre entre ces quatre espèces :

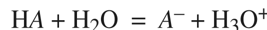
$$K^0 = Q_{éq} = \frac{[\text{base 1}] . [\text{acide 2}]}{[\text{acide 1}] . [\text{base 2}]} \qquad (16.6)$$

Pour déterminer la **constante d'équilibre K^0** et ainsi prévoir le sens d'évolution d'un système, on classe les couples acide-base suivant leur force, c'est-à-dire leur aptitude à échanger des protons.

Les réactions étudiées se déroulant généralement en solution aqueuse, c'est par rapport aux **couples de l'eau** que s'effectue ce classement. La **constante d'acidité K_A** permet ce classement.

3.4.2. Constante d'acidité des couples HA / A^-

■ Considérons la mise en solution dans l'eau de l'acide HA ; la réaction qui se produit est une réaction acido-basique, d'équation :



$$HA + H_2O = A^- + H_3O^+$$

et caractérisée par une constante d'équilibre K_A.
En solution aqueuse diluée, la relation à l'équilibre s'écrit :

$$K_A = \frac{([A^-]/c^0) \cdot ([H_3O^+]/c^0)}{([HA]/c^0)} \qquad \textbf{(16.7)}$$

soit plus simplement, en exprimant les concentrations en $mol \cdot L^{-1}$:

$$K_A = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]} \qquad \textbf{(16.8)}$$

La constante K_A est appelée constante d'acidité du couple HA/A^-. On définit également :

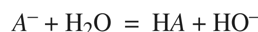
$$pK_A = -\log K_A \quad \text{soit} \quad K_A = 10^{-pK_A} \qquad \textbf{(16.9)}$$

K_A , et donc pK_A, ne dépendent que de la température (*doc*. 8).

température (°C)	K_A	pK_A
0	$8{,}0 \cdot 10^{-11}$	10,1
25	$6{,}3 \cdot 10^{-10}$	9,2
50	$3{,}1 \cdot 10^{-9}$	8,5

Doc. 8 Variation du K_A et du pK_A du couple NH_4^+/NH_3 avec la température.

■ Considérons la mise en solution dans l'eau d'une base, l'ion A^- ; la réaction qui se produit, est une réaction acido-basique d'équation :



$$A^- + H_2O = HA + HO^-$$

et caractérisée par une constante d'équilibre, notée K_B.
En solution aqueuse diluée, la relation à l'équilibre s'écrit :

$$K_B = \frac{[HA] \cdot [HO^-]}{[A^-]}$$

en exprimant les concentrations en $mol \cdot L^{-1}$.

Cette constante K_B n'est pas indépendante de K_A ; en effet, pour un couple acide-base donné :

$$K_A \cdot K_B = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]} \cdot \frac{[HA] \cdot [HO^-]}{[A^-]} = [H_3O^+] \cdot [HO^-]$$

soit :

$$K_A \cdot K_B = [H_3O^+] \cdot [HO^-] = K_e \qquad \textbf{(16.10)}$$

d'où :

$$pK_A + pK_B = pK_e \qquad \textbf{(16.11)}$$

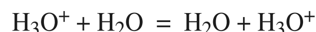
Un couple acide-base peut donc être caractérisé par la seule constante d'acidité K_A ou par le pK_A correspondant (*doc*. 9 et *annexe* 8.A.).

Couple	pK_A
NH_3/NH_2^-	33
$C_2H_5OH/C_2H_5O^-$	15,9
$CH_3NH_3^+/CH_3NH_2$	10,7
NH_4^+/NH_3	9,20
$HClO/ClO^-$	7,30
$CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-$	4,75
$C_6H_5CO_2H/C_6H_5CO_2^-$	4,20
HCO_2H/HCO_2^-	3,75
HNO_2/NO_2^-	3,30
$CH_2ClCO_2H/CH_2ClCO_2^-$	2,80
HNO_3/NO_3^-	– 1,8
HBr/Br^-	– 4,1
HCl/Cl^-	– 6,3

Doc. 9 Quelques valeurs de pK_A à 25 °C.

3.4.3. Constante d'acidité des couples du solvant eau

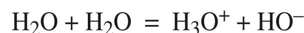
■ Pour le couple H_3O^+ / H_2O :



$$H_3O^+ + H_2O = H_2O + H_3O^+$$

$K_A = \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = 1$ et $pK_A = 0$ quelle que soit la température.

■ Pour le couple H_2O / HO^- :



$$H_2O + H_2O = H_3O^+ + HO^-$$

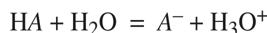
$K_A = [H_3O^+] \cdot [HO^-] = K_e$, soit $pK_A = pK_e = 14{,}0$ à 25 °C .

À 25 °C : $pK_A(H_3O^+ / H_2O) = 0{,}0$ et $pK_A(H_2O / HO^-) = 14{,}0$

3.5 • Classement des couples acide-base

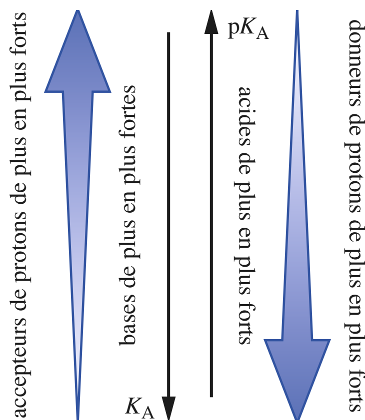
3.5.1. Force des acides et des bases faibles

■ Un acide est d'autant plus fort qu'il cède plus facilement un proton H^+. Plus un acide est fort, plus l'équilibre :



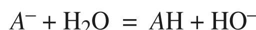
$$HA + H_2O = A^- + H_3O^+$$

est déplacé dans le sens direct ou sens **1**. Un acide est d'autant plus fort que sa constante d'acidité, K_A, est élevée et donc que son pK_A est faible (*doc.* 10).



Doc. 10 Plus pK_A est grand, plus la base est forte et plus l'acide conjugué est faible.

■ Une base est d'autant plus forte qu'elle capte plus facilement un proton H^+. Plus une base est forte, plus l'équilibre :



$$A^- + H_2O = AH + HO^-$$

est déplacé dans le sens direct ou sens **1**. Une base est d'autant plus forte que la constante K_A du couple auquel elle appartient est faible, et donc que le pK_A correspondant est élevé (*doc.* 10).

À partir des valeurs de K_A ou de pK_A, il est donc possible de classer les couples acide-base.

3.5.2. Acides forts, acides faibles, bases fortes, bases faibles dans l'eau

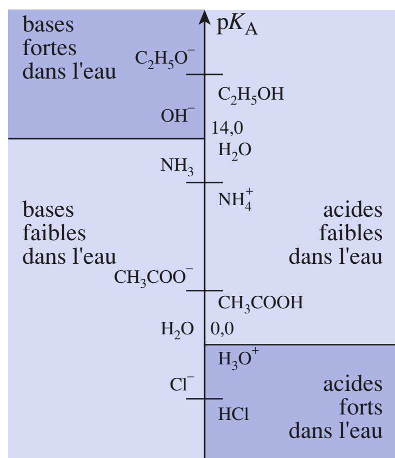
L'usage distingue les acides forts et les acides faibles dans l'eau, les bases fortes et les bases faibles dans l'eau. Les définitions suivantes sont généralement admises.

■ **Un acide est dit fort(*) dans l'eau si le pK_A du couple auquel il appartient est négatif ; dans le cas contraire il est dit faible dans l'eau** (*doc.* 11).

■ **Une base est dite forte(**) dans l'eau si le pK_A du couple auquel elle appartient est supérieur à pK_e (14,0 à 25 °C) ; dans le cas contraire elle est dite faible dans l'eau** (*doc.* 11).

(*) L'acide chlorhydrique HCl, l'acide nitrique HNO_3, l'acide bromhydrique HBr, l'acide sulfurique H_2SO_4 sont des acides forts dans l'eau.

(**) L'ion hydrure H^-, l'ion amidure NH_2^- et l'ion éthanolate $C_2H_5O^-$ sont des bases fortes dans l'eau.



Doc. 11 Classement des différents couples acide-base dans l'eau à 25 °C.

3.6 • Diagramme de prédominance

Tout couple acide-base est caractérisé par sa constante d'acidité K_A :

$$K_A = \frac{[\text{base}] . [H_3O^+]}{[\text{acide}]}$$

En utilisant les définitions du pH et du pK_A, il vient :

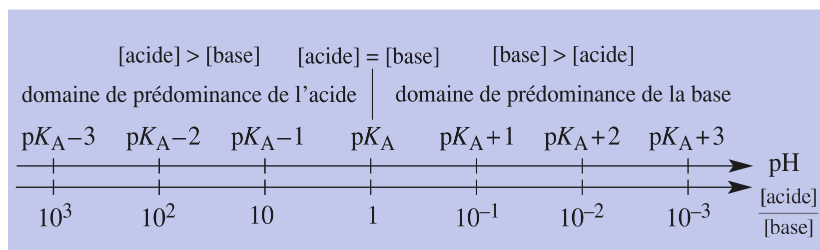
$$\mathbf{pH = pK_A + \log\left(\frac{[base]}{[acide]}\right)} \qquad \mathbf{(16.12)}$$

Si $pH = pK_A$, [acide] = [base] ;

si $pH > pK_A$, [acide] < [base] : la base est l'espèce **prédominante** ;

si $pH < pK_A$, [acide] > [base] : l'acide est l'espèce **prédominante**.

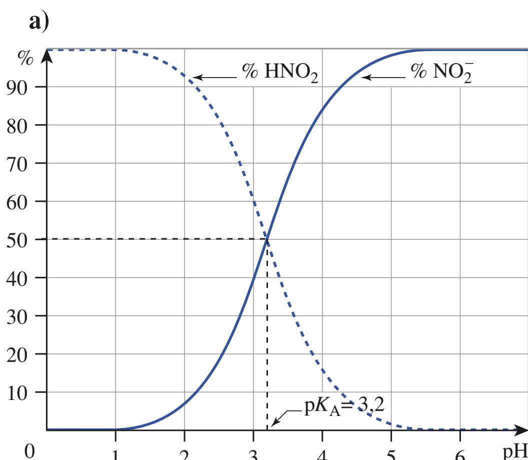
Il est alors possible de tracer un **diagramme de prédominance** (*doc.* 12).



Doc. 12 Diagramme de prédominance en fonction du pH et des valeurs de $\frac{[acide]}{[base]}$.

L'utilisation de logiciels de simulation permet d'obtenir, pour toute valeur du pH, le pourcentage de l'espèce acide et le pourcentage de l'espèce basique dans la solution. Ces logiciels déterminent la concentration de toutes les espèces présentes en résolvant un système d'équations, établies à partir des équations de conservation de matière et des constantes d'équilibre.

Les résultats de ces calculs, présentés sous forme de graphes, permettent de disposer de **diagrammes de distribution** des espèces (*doc.* 13 et 14).



Doc. 13 Diagramme de distribution des espèces (**a**) et diagramme de prédominance (**b**) pour le couple HNO_2/NO_2^- de $pK_A = 3{,}2$.

Soit une solution obtenue en dissolvant, **entre autres**, le monoacide HA de constante K_A à la concentration c. Le pH de la solution dépend de l'ensemble des espèces présentes dans la solution ; il constitue la variable.

L'acide HA introduit se répartit entre les espèces HA et A^-.

Donc, quelle que soit la valeur du pH de la solution :

$$c = [HA] + [A^-]$$

Notons h, la concentration en ion hydronium :

$$h = [H_3O^+]$$

alors :

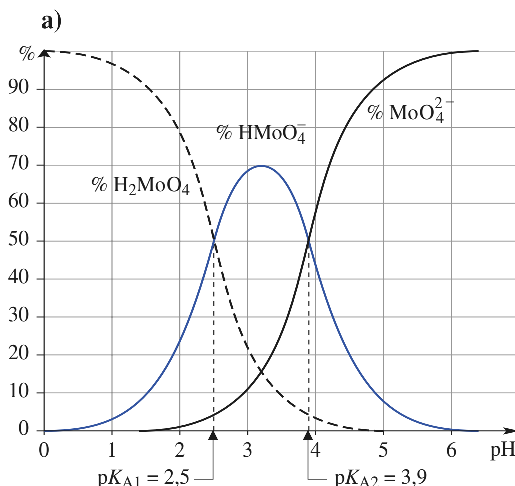
$$c = [HA].(1 + \frac{[A^-]}{[HA]}) = [HA].(1 + \frac{K_A}{h})$$

d'où :

$$\% HA = \frac{[HA]}{c} = \frac{h}{K_A + h}$$

et :

$$\% A^- = \frac{[A^-]}{c} = \frac{K_A}{K_A + h}$$



Doc. 14 Diagramme de distribution des espèces (**a**) et diagramme de prédominance (**b**) pour l'acide molybdique H_2MoO_4 de $pK_{A_1} = 2{,}5$ et $pK_{A_2} = 3{,}9$.

Pour un diacide H_2A de constante d'acidité K_{A1} et K_{A2} à la concentration *c* :

$$c = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] = [H_2A].(1 + \frac{[HA^-]}{[H_2A]} + \frac{[A^{2-}]}{[H_2A]})$$

soit, avec :

$$K_{A_1} = \frac{[HA^-].h}{[H_2A]} \quad et \quad K_{A_2} = \frac{[A^{2-}].[h]}{[HA^-]}$$

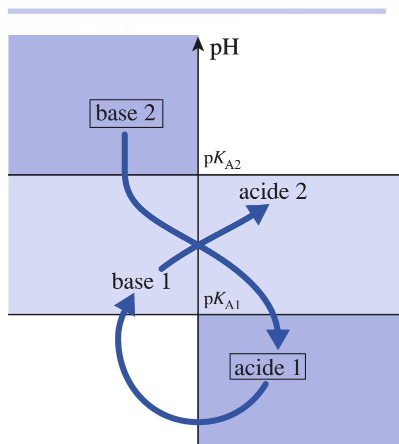
$$c = [H_2A]\ \frac{h^2 + K_{A1}.h + K_{A1}.K_{A2}}{h^2}$$

alors :

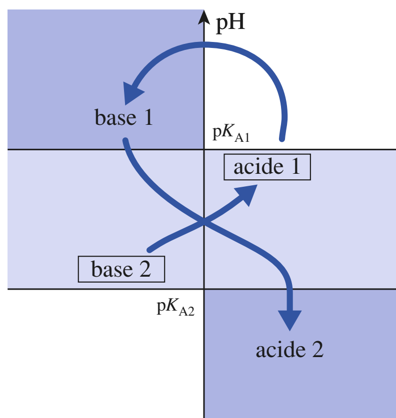
$$\% H_2A = \frac{[H_2A]}{c} = \frac{h^2}{K_{A1}.K_{A2} + K_{A1}.h + h^2}$$

$$\% HA^- = \frac{[HA^-]}{c} = \frac{K_{A1}.h}{K_{A1}.K_{A2} + K_{A1}.h + h^2}$$

et : $$\% A^{2-} = \frac{[A^{2-}]}{c} = \frac{K_{A1}.K_{A2}}{K_{A1}.K_{A2} + K_{A1}.h + h^2}$$



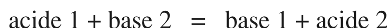
Doc. 15 $pK_{A2} > pK_{A1}$, la base 2 et l'acide 1 ont des domaines disjoints : la constante de la réaction entre la base 2 et l'acide 1 est supérieure à 1.



Doc. 16 $pK_{A2} < pK_{A1}$, la base 2 et l'acide 1 ont une partie de leurs domaines de prédominance commune, la constante de la réaction entre la base 2 et l'acide 1 est inférieure à 1.

3.7 • Réactions acido-basiques : aspect quantitatif

Reprenons la réaction présentée au *paragraphe* 3.4.1., d'équation :



$$\text{acide 1} + \text{base 2} \;=\; \text{base 1} + \text{acide 2}$$

Sa constante K^0 peut s'exprimer en fonction des constantes d'acidité des deux couples mis en jeu compte tenu des relations vérifiées à l'équilibre.

$$K^0 = \frac{[\text{base 1}] \cdot [\text{acide 2}]}{[\text{acide 1}] \cdot [\text{base 2}]} = \frac{[\text{base 1}] \cdot [H_3O^+]}{[\text{acide 1}]} \cdot \frac{[\text{acide 2}]}{[H_3O^+]\,[\text{base 2}]}$$

soit :

$$\boldsymbol{K^0 = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10^{(pK_{A2} - pK_{A1})}} \qquad \textbf{(16.13)}$$

Le caractère favorable ($K^0 > 1$) ou non ($K^0 < 1$) de la réaction peut être visualisé à l'aide de représentations graphiques (*doc*. 15 et 16).

■ Dans les premier cas de figure (*doc*. 15) :

$$K^0 = 10^{(pK_{A2} - pK_{A1})} > 1$$

la réaction est favorable dans le sens :



$$\text{acide 1} + \text{base 2} \longrightarrow \text{base 1} + \text{acide 2}$$

Si l'écart des pK_A est suffisant, $pK_{A2} - pK_{A1} \geqslant 4$; par exemple, soit $\boldsymbol{K^0 > 10^4}$ **: la réaction peut être considérée comme totale**.

■ Dans le deuxième cas de figure (*doc*. 16) :

$$K^0 = 10^{(pK_{A2} - pK_{A1})} < 1$$

la réaction est défavorable dans le sens :



$$\text{acide 1} + \text{base 2} \longrightarrow \text{base 1} + \text{acide 2}$$

Si l'écart des pK_A est suffisant, $pK_{A1} - pK_{A2} \geqslant 4$; par exemple, soit $\boldsymbol{K^0 \leqslant 10^{-4}}$ **: la réaction peut être considérée comme nulle**.

Les réactions de dosages qui seront étudiées en travaux pratiques ou dans les *exercices* 25, 26 et 27 sont des exemples de réactions acido-basiques quasi totales.

APPLICATION 3

Bilan de réactions acido-basiques

1) *On mélange* 10,0 mL *d'une solution d'acide nitreux* HNO_2 *à* 0,020 mol . L^{-1} *et* 10,0 mL *de solution d'ammoniac* NH_3 *à* 0,040 mol . L^{-1}.

Déterminer l'avancement de la réaction à l'équilibre.

Conclure.

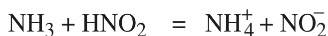
2) *On mélange à présent* 10,0 mL *d'une solution d'éthanoate de sodium à* 0,020 mol . L^{-1} *et* 10,0 mL *de solution de chlorure d'ammonium à* 0,020 mol . L^{-1}.

Déterminer l'avancement de la réaction à l'équilibre.

Conclure.

Données : $pK_A(CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-) = 4{,}7$; $pK_A(NH_4^+/NH_3) = 9{,}2$; $pK_A(HNO_2/NO_2^-) = 3{,}2$.

1) L'équation de la réaction qui se produit s'écrit :



$$NH_3 + HNO_2 \quad = \quad NH_4^+ + NO_2^-$$

Sa constante vaut :

$$K^0 = 10^{(9,2-3,2)} = \mathbf{10^{6,0}}$$

En notant $\xi_{V,éq}$ l'avancement volumique à l'équilibre et en tenant compte de la dilution lors du mélange :

$$[HNO_2] = 0,010 - \xi_{V,éq}$$
$$[NH_3] = 0,020 - \xi_{V,éq}$$
$$[NH_4^+] = [NO_2^-] = \xi_{V,éq}$$

Lorsque l'équilibre est atteint :

$$K^0 = Q_{éq} = \frac{[NH_4^+] \cdot [NO_2^-]}{[NH_3] \cdot [HNO_2]}$$

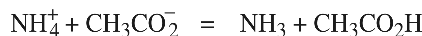
$$K^0 = \frac{(\xi_{V,éq})^2}{(0,010 - \xi_{V,éq}) \cdot (0,020 - \xi_{V,éq})}$$

En résolvant l'équation, il vient :

$$\xi_{V,éq} = 0,010 - 10^{-8} \approx \mathbf{0,010\ mol \cdot L^{-1}}$$

$\boldsymbol{\xi_{V,éq} \approx \xi_{V,max}}$**, la réaction est totale.**

2) L'équation de la réaction qui se produit s'écrit :



$$NH_4^+ + CH_3CO_2^- \quad = \quad NH_3 + CH_3CO_2H$$

Sa constante vaut :

$$K^0 = 10^{(4,7-9,2)} = 10^{-4,5} = \mathbf{3,2 \cdot 10^{-5}}$$

En notant $\xi_{V,éq}$ l'avancement volumique à l'équilibre et en tenant compte de la dilution lors du mélange :

$$[NH_4^+] = [CH_3CO_2^-] = 0,010 - \xi_{V,éq}$$
$$[NH_3] = [CH_3CO_2H] = \xi_{V,éq}$$

Lorsque l'équilibre est atteint :

$$K^0 = Q_{éq} = \frac{[NH_3] \cdot [CH_3CO_2H]}{[NH_4^+] \cdot [CH_3CO_2^-]}$$

$$K^0 = \frac{(\xi_{V,éq})^2}{(0,010 - \xi_{V,éq})^2}$$

En résolvant l'équation, il vient :

$$\boldsymbol{\xi_{V,éq} = 5,7 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot L^{-1}}$$

$\boldsymbol{\xi_{V,éq} \approx 0}$**, la réaction est négligeable ou nulle.**

***Pour s'entraîner :* ex. 7, 8 et 9**

4 Quelques calculs de pH

4.1 • Hypothèses de calculs ; conditions d'étude

Avant de développer des calculs de pH, il est nécessaire de rappeler ou de préciser quelques hypothèses ou conditions d'étude.

4.1.1. Espèces majoritaires ; espèces minoritaires

Dans un bilan de matière, il est légitime de négliger la concentration de l'espèce X devant celle de l'espèce Y, lorsque la concentration de X est faible par rapport à celle de Y. Nous admettrons dans la pratique que c'est le cas lorsque :

$$[X] \leqslant [Y]/10 \qquad \textbf{(16.14)}$$

L'application de ce critère à un couple acide-base A/B, permet, en tenant compte de l'équation **(16.12)** :

$$\mathbf{pH = pK_A + \log\left(\frac{[B]}{[A]}\right)}$$

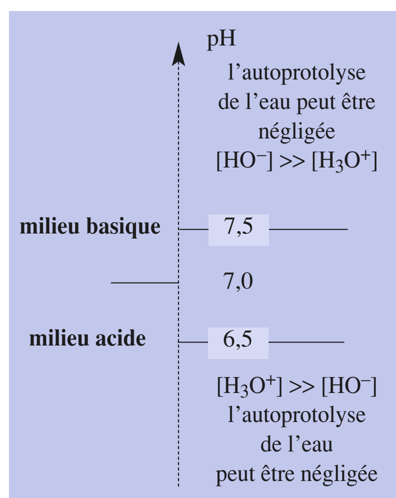
de considérer que, comme le résume le *document* 17 :

• pour $pH \leqslant pK_A - 1$, la concentration de l'espèce basique B est négligeable devant celle de l'espèce acide : $[B] << [A]$;

• pour $pH \geqslant pK_A + 1$, la concentration de l'espèce acide A est négligeable devant celle de l'espèce basique : $[A] << [B]$.

$pK_A - 1$	pK_A	$pK_A + 1$	pH
$[A] >> [B]$ $[B]$ est négligeable devant $[A]$	$[A] > [B]$ A prédomine	$[B] > [A]$ B prédomine	$[B] >> [A]$ $[A]$ est négligeable devant $[B]$
	$[A]$ et $[B]$ sont du même ordre de grandeur		

Doc. 17 Espèces acide ou basique négligeables en fonction du pH.



Doc. 18 Autoprotolyse de l'eau et pH d'une solution.

4.1.2. Calculs de pH et autoprotolyse de l'eau

■ La concentration des ions hydroxyde est négligeable devant celle des ions hydronium si $[H_3O^+] \geqslant 10 \,.\, [HO^-]$. À l'aide du produit ionique de l'eau **(16.2)** :

$$K_e = [H_3O^+] \,.\, [HO^-]$$

cette inégalité s'écrit : $[H_3O^+] \geqslant 10 \,.\, \frac{K_e}{[H_3O^+]}$

soit $[H_3O^+]^2 \geqslant 10 \,.\, K_e$, c'est-à-dire : $pH \leqslant \frac{1}{2} \,.\, (pK_e - 1)$

soit, à 25 °C : **$pH \leqslant 6{,}5$**

■ La concentration des ions hydronium est négligeable devant celle des ions hydroxyde si $[HO^-] \geqslant 10 \,.\, [H_3O^+]$. À l'aide du produit ionique de l'eau, cette inégalité devient :

$$\frac{K_e}{[H_3O^+]} \geqslant 10 \,.\, [H_3O^+]$$

soit $[H_3O^+]^2 \leqslant 0{,}10 \,.\, K_e$, c'est-à-dire : $pH \geqslant \frac{1}{2} \,.\, (pK_e + 1)$

soit, à 25 °C : **$pH \geqslant 7{,}5$**

À 25 °C, dans une solution aqueuse :

- **si $pH \leqslant 6{,}5$, $[HO^-]$ est négligeable devant $[H_3O^+]$;**
- **si $pH \geqslant 7{,}5$, $[H_3O^+]$ est négligeable devant $[HO^-]$.**

D'un point de vue chimique, cela revient à négliger l'autoprolyse de l'eau, devant les autres réactions pour $pH \leqslant 6{,}5$ ou $pH \geqslant 7{,}5$ (*doc*. 18).

Par la suite, les calculs de pH seront limités aux domaines de concentration où l'autoprotolyse de l'eau peut être négligée.

4.1.3. Précisions des mesures de pH ; conséquences

Calculons l'erreur commise sur une concentration en ions hydronium lorsque celle-ci est déterminée à partir d'une mesure de pH.

Par définition : $pH = -\log [H_3O^+]$

soit : $2{,}3 \,.\, pH = -\ln [H_3O^+]$

d'où : $2{,}3 \,.\, d(pH) = -d(\ln [H_3O^+]) = -\frac{d[H_3O^+]}{[H_3O^+]}$

soit finalement : $$\mathbf{\frac{d[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = -2{,}3 \,.\, d(pH)}$$

En assimilant les différentielles $d[H_3O^+]$ et d(pH) aux erreurs et le maximum de leurs valeurs absolues respectivement aux incertitudes $\Delta[H_3O^+]$ et ΔpH, il vient :

ΔpH	$\dfrac{\Delta [H_3O^+]}{[H_3O^+]}$
0,01	2,3 %
0,05	11,5 %
0,1	23 %

Doc. 19 Précision sur la concentration en ions H_3O^+ en fonction de la précision sur le pH de la solution.

$$\frac{\Delta [H_3O^+]}{[H_3O^+]} = 2{,}3 \, . \, \Delta pH \qquad (8.15)$$

Le *document* 19 présente les conséquences de cette relation.

Si le pH d'une solution est connu à 0,05 unité près, la précision sur la concentration en ions hydronium n'est alors que de 11,5 %.

Inversement, pour que le pH d'une solution soit connu à 0,05 unité près, il suffit que $[H_3O^+]$ soit connue à 11,5 % près.

De cette étude, nous concluons que :

- **Le résultat d'un calcul de pH ne doit être fourni qu'avec deux décimales au maximum.**
- **La concentration d'une espèce en solution ne doit jamais être déterminée à partir d'une mesure de pH, mais toujours à partir d'un dosage.**

4.1.4. Méthode générale de calcul du pH d'une solution aqueuse

Le calcul du pH d'une solution, dans le cadre précisément défini par le programme(*) peut s'effectuer en suivant la démarche suivante :

– écrire les équations des réactions susceptibles de se produire entre les espèces présentes dans l'eau(**) ou entre ces espèces et l'eau ;

– rechercher parmi ces réactions la **réaction prépondérante**, c'est-à-dire celle qui a la constante thermodynamique K^0 la plus élevée ;

– calculer l'avancement volumique de cette réaction prépondérante ;

– en déduire le pH de la solution.

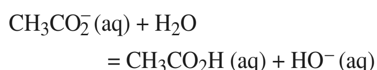
(*) Le programme stipule qu'« on étudie des cas simples (espèce seule dans l'eau, mélange tampon ampholyte) où le système étudié est déterminé, *in fine*, par la recherche de l'avancement à l'équilibre d'une seule réaction ».

(**) Lors de la mise en solution dans l'eau d'un « sel » de formule C_xA_y et tant que la solution n'est pas saturée, nous admettrons qu'il y a dans un premier temps, dissociation de ce sel en ses ions puis, suivant leur nature, réaction éventuelle des ions C^{p+} et A^{q-} avec l'eau ou entre eux.

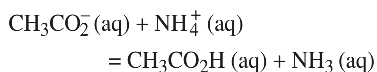
Exemple : la mise en solution de l'acétate d'ammonium $CH_3CO_2NH_4$:


$CH_3CO_2NH_4(s) \overset{eau}{=} CH_3CO_2^-(aq) + NH_4^+(aq)$

dissolution totale suivie de :


$CH_3CO_2^-(aq) + H_2O = CH_3CO_2H(aq) + HO^-(aq)$


$NH_4^+(aq) + H_2O = NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$


$CH_3CO_2^-(aq) + NH_4^+(aq) = CH_3CO_2H(aq) + NH_3(aq)$

4.2 • pH de solutions d'acide fort ou de base forte dans l'eau

La définition d'un acide fort et d'une base forte dans l'eau a été donnée au *paragraphe* 3.5.2. Il est d'usage de considérer leur réaction avec l'eau comme une réaction totale.

4.2.1. pH d'une solution d'acide fort dans l'eau

Considérons une solution d'un acide fort, par exemple d'acide chlorhydrique(**) $pK_A(HCl/Cl^-) = -6{,}3$. Cette solution de volume V a été obtenue par dissolution d'une quantité n de chlorure d'hydrogène gazeux HCl ; la *concentration apportée* en chlorure d'hydrogène est égale à c telle que : $c = \dfrac{n}{V}$

Lors de la mise en solution, HCl réagit avec l'eau selon la réaction d'équation :


$$HCl(g) + H_2O = Cl^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

De constante $K^0 = K_A = 10^{-pK_A} = 10^{6,3} = 2 \, . \, 10^6$, cette réaction peut être effectivement considérée comme totale ; l'avancement volumique final est égal à l'avancement volumique maximal, d'où :

$$[Cl^-] = [H_3O^+] = h = c \quad \text{et} \quad pH = -\log c = pc \qquad (16.16)$$

(**) Un acide est dit fort dans l'eau si le pK_A du couple auquel il appartient est négtif ou nul :

$$pK_A < 0$$

L'acide chlorhydrique HCl, l'acide nitrique HNO_3, l'acide perchlorique $HClO_4$, l'acide bromhydrique HBr, l'acide iodhydrique HI sont des *mono*acides forts.

La première acidité de l'acide sulfurique H_2SO_4 relative au couple H_2SO_4/HSO_4^- est forte.

Par la suite, nous noterons :

$h = [H_3O^+]$ et $\omega = [HO^-]$

Cette relation, **indépendante de la nature du monoacide fort**, est valable :

– si pH ⩽ 6,5, soit ici $c \geqslant 3{,}2.10^{-7}$ mol . L^{-1} (*cf.* § 4.1.2.) pour que l'autoprotolyse de l'eau puisse être négligée ;

– si la solution est suffisamment diluée ($c \leqslant$ 5,0 . 10^{-2} mol . L^{-1}) pour que l'on puisse écrire pH = – log ($a(H_3O^+)$) ≈ – log ($[H_3O^+] / c^0$) (*cf.* § 3.3.).

Pour une solution de monoacide de concentration apportée *c* :

$$\mathbf{pH = -\log c = pc}$$

4.2.2. pH d'une solution de base forte dans l'eau

(*) Une base est dite forte dans l'eau si le pK_A du couple auquel elle appartient est supérieur à pK_e , soit à 25 °C :

$$pK_A > 14{,}0$$

Les ions alcoolates (CH_3O^-, $C_2H_5O^-$, …) l'ion amidure NH_2^-, l'ion hydrure H^-, les organomagnésiens *R*-Mg-*X*, sont des exemples de monobases fortes.

L'hydroxyde de sodium NaOH (s) ou soude, et l'hydroxyde de potassium KOH (s) ou potasse, qui se dissolvent dans l'eau en libérant des ions hydroxyde HO^- sont aussi des base fortes.

Soit une solution d'une base forte, par exemple d'hydroxyde de sodium(*) ou *soude*. Cette solution de volume *V* a été obtenue par dissolution d'une quantité *n* d'hydroxyde de sodium solide NaOH ; la *concentration apportée* en hydroxyde de sodium est égale à *c* telle que : $c = \dfrac{n}{V}$

Lors de la mise en solution, NaOH se dissocie totalement dans l'eau selon la réaction d'équation :



$$NaOH\,(s) \xrightarrow{\text{eau}} Na^+\,(aq) + HO^-\,(aq)$$

Cette réaction est totale, aussi l'avancement volumique final est-il égal à l'avancement volumique maximal, d'où :

$$[HO^-] = [Na^+] = \omega = c \quad \text{et} \quad pOH = -\log c$$

or d'après la relation **(16.5)** : $\quad pH = pK_e - pOH$

soit $$\mathbf{pH = p}K_\mathbf{e}\mathbf{ + \log c = p}K_\mathbf{e}\mathbf{ - pc} \qquad \mathbf{(16.17)}$$

Cette relation, **indépendante de la nature de la monobase forte,** est valable :

– si pH ⩾ 7,5, soit ici $c \geqslant 3{,}2.10^{-7}$ mol . L^{-1} (*cf.* § 4.1.2) pour que l'autoprotolyse de l'eau puisse être négligée ;

– si la solution est suffisamment diluée ($c \leqslant 5{,}0 . 10^{-2}$ mol . L^{-1}) pour que le produit ionique de l'eau puisse s'écrire :

$$K_e = (a(H_3O^+)).(a(HO^-)) = \frac{[H_3O^+].[HO^-]}{(C^0)^2}$$

Pour une solution de monobase de concentration apportée *c* :

$$\mathbf{pH = p}K_\mathbf{e}\mathbf{ + \log c} \qquad \text{soit} \qquad \mathbf{pH = p}K_\mathbf{e}\mathbf{ - pc}$$



***Pour s'entraîner :* ex. 10 et 11**

4.3 • pH de solutions de monoacide faible ou de monobase faible

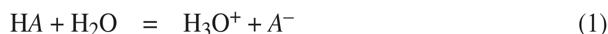
4.3.1. Solution de monoacide faible

(**) Un acide est dit faible dans l'eau si le pK_A du couple auquel il appartient est positif :

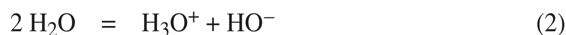
$$pK_A > 0$$

Lorsque pK_A > pK_e , l'acide est dit indifférent dans l'eau. Nous limiterons notre étude au cas où $0 < pK_A < pK_e$.

Soit une solution d'un monoacide faible HA(**) (par exemple l'acide nitreux HNO_2) de concentration apportée *c* . La solution est le siège de deux réactions d'équations :



$$HA + H_2O = H_3O^+ + A^- \qquad (1)$$



$$2\,H_2O = H_3O^+ + HO^- \qquad (2)$$

Cette solution est acide, soit à 25 °C : pH < 7.

(*) Comme nous l'avons vu en Terminale, la dilution favorise la dissociation d'un acide faible. La dissociation d'un acide dans l'eau est caractérisée par un coefficient de dissociation α défini par :

$$\alpha = \frac{[A^-]}{[A^-]+[HA]} = \frac{[A^-]}{c}$$

α croît lorsque la dilution augmente.

Le coefficient de dissociation α d'un acide HA est égal au taux d'avancement final τ de sa réaction avec l'eau.

Pour $h \geqslant 10^{-6,5}$ mol.L^{-1}, l'autoprotolyse de l'eau peut être négligée, (1) est alors la réaction prépondérante et :

$$[A^-] = [H_3O^+] = h$$

et :
$$[HA] = c - [H_3O^+] = c - h$$

Deux cas se présentent alors, suivant que l'acide est plus ou moins fort et/ou plus ou moins dilué(*).

■ **L'acide HA est relativement faible et/ou peu dilué, sa dissociation est très limitée.**

Dans ces conditions, l'avancement de la réaction de l'acide HA avec l'eau est faible :

$$\xi_{V,\text{éq}} << \xi_{V,\max}, \quad \text{soit} \quad h << c$$

alors :
$$[HA] = c - h \approx c$$

L'expression de K_A est alors :

$$K_A = \frac{[A^-].[H_3O^+]}{[HA]} \approx \frac{h^2}{c}$$

soit :
$$h = (K_A . c)^{1/2}$$

et :
$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_A + \text{p}c) \qquad \textbf{(16.18)}$$

La valeur du pH ainsi trouvée est correcte si $\text{pH} < 6,5$ et si $[A^-] \leqslant 0,1.[HA]$, c'est-à-dire, comme ici $[A^-] = [H_3O^+]$, si $[H_3O^+] \leqslant 0,1.[HA]$, soit si $\text{pH} \leqslant \text{p}K_A - 1$. À l'aide de la relation **(8.18)**, il est facile d'établir(**) que cette condition est équivalente à $\text{p}K_A - \text{p}c \geqslant 2$.

(**) $\text{p}K_A - 1 > \text{pH}$

or : $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_A + \text{p}c)$

soit : $\text{p}K_A - 1 \geqslant \frac{1}{2}(\text{p}K_A + \text{p}c)$

d'où : $2(\text{p}K_A - 1) \geqslant \text{p}K_A + \text{p}c$

et : $\text{p}K_A - \text{p}c \geqslant 2$

Le pH d'une solution d'acide faible de concentration apportée c et de constante d'acidité K_A vaut :

$$\textbf{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_A + \text{p}c) \quad \textbf{si} \quad \text{p}K_A - \text{p}c \geqslant 2$$

■ **L'acide faible est relativement fort et/ou dilué, sa dissociation est importante.**

L'expression de K_A est alors :

$$K_A = \frac{[A^-].[H_3O^+]}{[HA]} = \frac{h^2}{c-h}$$

elle conduit à :
$$h^2 + K_A . h - K_A . c = 0 \qquad \textbf{(16.19)}$$

équation qu'il suffit de résoudre.

D'un point de vue pratique, il est recommandé de comparer pK_A et pc et, **en justifiant chimiquement le choix fait**, d'établir et d'utiliser :

- la relation **(16.18)**, si $\text{p}K_A - \text{p}c \geqslant 2$;
- la relation **(16.19)**, si $\text{p}K_A - \text{p}c < 2$.

Une fois trouvée la valeur du pH, il faut toujours vérifier les hypothèses faites et les conditions du calcul, en particulier vérifier que pH < 6,5, pour négliger l'autoprotolyse de l'eau.

APPLICATION 4

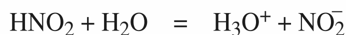
pH de solutions d'acide nitreux

Déterminer le pH *d'une solution d'acide nitreux de* $pK_A = 3{,}2$ *et de concentration apportée c :*

1) $c = 0{,}10\ \text{mol.L}^{-1}$;

2) $c = 1{,}0 \,.\, 10^{-3}\ \text{mol.L}^{-1}$.

L'équation de la réaction prépondérante s'écrit :



$$HNO_2 + H_2O = H_3O^+ + NO_2^-$$

1) $pK_A - pc = 2{,}2 > 2$: la dissociation de l'acide est peu avancée ; appliquons alors la relation **(16.18)** établie précédemment :

$$pH = \frac{1}{2}\,.\,(pK_A + pc) = \frac{1}{2}\,.\,(3{,}2 + 1{,}0) = 2{,}1$$

On peut vérifier que le pH trouvé est inférieur à $pK_A - 1$, donc $[NO_2^-] < 0{,}1\,.\,[HNO_2]$.

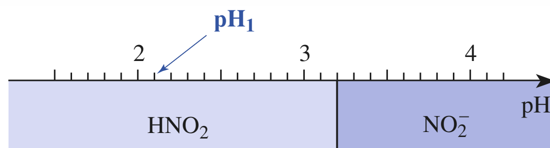
$$\mathbf{pH\ (1) = 2{,}1}$$

2) $pK_A - pc = 0{,}2 < 2$ *: la dissociation de l'acide est assez avancée : il est nécessaire d'utiliser la relation* **(16.19)** *; appliquée à cette solution, elle devient :*

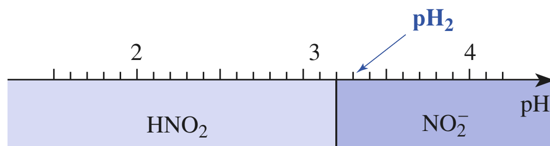
$$h^2 + 10^{-3{,}2}\,.\,h - 10^{-6{,}2} = 0$$

soit : $h = 5{,}4\,.\,10^{-4}\ \text{mol.L}^{-1}$

d'où : **pH (2) = 3,3** (*doc.* 20)



solution **1)** : $c = 0{,}10\ \text{mol.L}^{-1}$



solution **2)** : $c = 1{,}0.10^{-3}\ \text{mol.L}^{-1}$

Doc. 20 Diagramme de prédominance et pH pour deux solutions plus ou moins diluées d'acide nitreux.

4.3.2. pH d'une solution de monobase faible

Soit une solution de monobase faible B(*) (par exemple, l'ammoniac NH_3) à la concentration apportée c . La solution est le siège de deux réactions d'équations :



$$B + H_2O = BH^+ + HO^- \qquad (1)$$



$$2\,H_2O = H_3O^+ + HO^- \qquad (2)$$

Cette solution est basique, soit à 25 °C : pH > 7.

Le traitement de cette solution est semblable à celui d'une solution d'acide faible en utilisant les analogies existant entre les grandeurs suivantes :

$[H_3O^+] = h$	et	$[HO^-] = \omega$
$pH = -\log h$	et	$pOH = -\log \omega$
K_A	et	K_B
pK_A	et	$pK_B = pK_e - pK_A$(**)

■ **La base B est relativement faible et/ou peu diluée, sa protonation est très limitée.**

Dans ces conditions, l'avancement de la réaction de la base B avec l'eau est faible :

$$\xi_{V,\,\text{éq}} << \xi_{V,\,\text{max}} \quad \text{soit} \quad \omega << c$$

alors : $c - \omega \approx c$ et $K_B = \dfrac{[BH^+]\,.\,[OH^-]}{[B]} \approx \dfrac{\omega^2}{c}$

soit : $\omega^2 = K_B\,.\,c$

d'où :

$$\mathbf{pOH = \frac{1}{2}\,(pK_B + pc)} \qquad \mathbf{(16.20)}$$

(*) Une base est dite faible dans l'eau si le pK_A du couple auquel elle appartient est inférieur à pK_e : $pK_A < pK_e$.
Lorsque $pK_A < 0$ la base est dite indifférente dans l'eau. Nous limiterons notre étude au cas où $0 < pK_A < pK_e$.

(**) $K_e = K_A\,.\,K_B$
$pK_e = pK_A + pK_B$
soit :
$$pK_B = pK_e - pK_A$$
à 25 °C :
$$pK_B = 14{,}0 - pK_A$$

et : $$\mathbf{pH = p}K_\mathbf{e}\mathbf{ - pOH} \qquad \textbf{(16.21)}$$

Par analogie avec une solution d'acide faible, la valeur du pH ainsi trouvée est correcte si $pH > 7{,}5$ et $pOH \leqslant pK_B - 1$, soit, ce qui est équivalent, si $pH \geqslant pK_A + 1$ ou si $pK_B - pc \geqslant 2$.

Pour une solution de base faible de concentration apportée *c* et appartenant à un couple de constante d'acide K_A, le pH vaut :

$$\mathbf{pOH = \frac{1}{2}\,(p}K_\mathbf{B}\mathbf{ + p}_c\mathbf{)} \quad \textbf{si } \mathbf{p}K_\mathbf{B} - \mathbf{p}c \geqslant \mathbf{2} \quad \textbf{avec } \mathbf{p}K_\mathbf{B} = \mathbf{p}K_\mathbf{e} - \mathbf{p}K_\mathbf{A}$$

■ **La base est relativement forte et/ou diluée, sa protonation est importante.**

L'expression $K_B = \dfrac{[BH^+]\,.\,[HO^-]}{[B]}$ devient $K_B = \dfrac{\omega^2}{c - \omega}$, soit :

$$\boldsymbol{\omega^2 + K_B\,.\,\omega - K_B\,.\,c = 0} \qquad \textbf{(16.22)}$$

équation qu'il suffit de résoudre pour trouver ω ; le pH de la solution se calcule alors par la relation $pH = pK_e + \log\,\omega = pK_e - pOH$.

D'un point de vue pratique, il est recommandé de comparer pK_B et pc et, **en justifiant chimiquement le choix fait,** d'établir et d'utiliser :

- la relation **(16.20)**, si $pK_B - pc \geqslant 2$;
- la relation **(16.22)**, si $pK_B - pc < 2$.

Une fois trouvée la valeur du pH, il faut toujours vérifier les hypothèses faites.

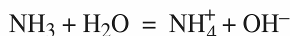
APPLICATION 5

pH d'une solution d'ammoniac

Déterminer à 25 °C le pH *d'une solution d'ammoniac à* $c = 1{,}0\,.\,10^{-4}\ \text{mol}\,.\,\text{L}^{-1}$.

Donnée : $pK_A(NH_4^+/NH_3) = 9{,}2$.

L'équation de la réaction prépondérante s'écrit :



$$NH_3 + H_2O \ = \ NH_4^+ + OH^-$$

• $pK_B = pK_e - pK_A = 14{,}0 - 9{,}2$

soit : $pK_B = 4{,}8$

• $pK_B - pc = 0{,}8 < 2$: la protonation de l'ammoniac est donc relativement avancée.

En considérant alors que :

$$[NH_3] = c - \omega$$

nous obtenons la relation **(8.22)**, soit ici :

$$\omega^2 + 10^{-4{,}8}\,.\,\omega - 10^{-8{,}8} = 0$$

soit : $\omega = 3{,}3\,.\,10^{-5}\ \text{mol}\,.\,\text{L}^{-1}$

d'où : $pOH = 4{,}5$

et : **pH = 9,5**

***Pour s'entraîner :* ex. 12, 13, 14 et 15**

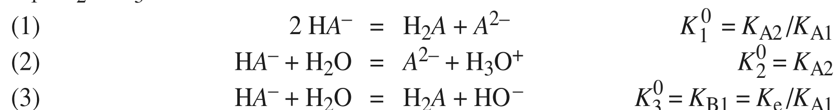
4.4 • pH d'une solution d'ampholyte

Considérons une solution d'un sel NaH*A* de concentration apportée c. La dissociation totale du sel a pour équation :



$$\text{NaH}A\ (s) \xrightarrow{\text{eau}} Na^+\ (aq) + HA^-\ (aq)$$

HA^- est un *ampholyte*, puisqu'il est l'acide du couple HA^-/A^{2-} et la base du couple H_2A/HA^-. Trois réactions faisant intervenir HA^- se produisent (*doc.* 21) ; soient K_1^0, K_2^0 et K_3^0, leurs constantes :

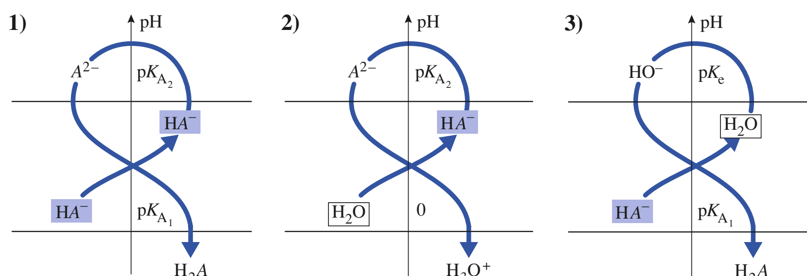


(1) $2\,HA^- = H_2A + A^{2-}$ $\quad K_1^0 = K_{A2}/K_{A1}$

(2) $HA^- + H_2O = A^{2-} + H_3O^+$ $\quad K_2^0 = K_{A2}$

(3) $HA^- + H_2O = H_2A + HO^-$ $\quad K_3^0 = K_{B1} = K_e/K_{A1}$

Doc. 21 L'ampholyte HA^- peut participer à trois réactions :
(1) HA^- se dismute ;
(2) HA^- est un acide ;
(3) HA^- est une base.



Lorsque, la constante K_1^0 est nettement supérieure à K_2^0 et K_3^0 ($K_1^0 > 100 \, . K_2^0$ et $K_1^0 > 100 \, . \, K_3^0$) ; la réaction (1) est la réaction prépondérante : elle impose le pH de la solution. (1) étant la réaction prépondérante, son bilan donne $[H_2A] = [A^{2-}]$.

Le produit $K_{A2} . K_{A1}$ qui s'écrit :

$$K_{A2} . K_{A1} = \frac{h \, . [A^{2-}]}{[HA^-]} \, . \, \frac{h\,[HA^-]}{[H_2A]} = \frac{h^2 \, . [A^{2-}]}{[H_2A]}, \quad \text{devient} \quad K_{A2} . K_{A1} = h^2$$

soit(*) :

$$\mathbf{pH = \frac{1}{2}\,(p\mathit{K}_{A1} + p\mathit{K}_{A2})} \qquad \textbf{(16.23)}$$

(*) • Dans ce cas, le pH ne dépend pas de la concentration de la solution.
• Nous retrouverons cette relation à la première équivalence du dosage d'un diacide.

APPLICATION 6

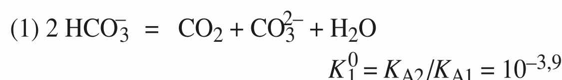
pH d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium

Les tables donnent $pK_{A1}(CO_2/HCO_3^-) = 6{,}4$ *et* $pK_{A2}(HCO_3^-/CO_3^{2-}) = 10{,}3$.

1) *Déterminer le* pH *d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium à* $c = 0{,}10 \text{ mol.L}^{-1}$.

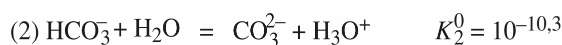
2) *Calculer les concentrations de* CO_2 *et* CO_3^{2-}.

Dans la solution d'hydrogénocarbonate de sodium, les réactions acido-basiques qui se produisent sont :

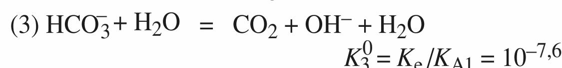


(1) $2\,HCO_3^- = CO_2 + CO_3^{2-} + H_2O$

$K_1^0 = K_{A2}/K_{A1} = 10^{-3,9}$



(2) $HCO_3^- + H_2O = CO_3^{2-} + H_3O^+$ $\quad K_2^0 = 10^{-10,3}$



(3) $HCO_3^- + H_2O = CO_2 + OH^- + H_2O$

$K_3^0 = K_e/K_{A1} = 10^{-7,6}$

(1) est la réaction prépondérante, d'où :

$$\mathbf{pH} = 1/2(pK_{A1} + pK_{A2}) = \mathbf{8{,}35}$$

$[CO_2]$ et $[CO_3^{2-}]$ se déterminent à l'aide de K_1^0 :

$$[CO_2] = [CO_3^{2-}] = (K_1^0 . [HCO_3^-]^2)^{1/2}$$

La réaction (1) étant peu avancée :

$$[HCO_3^-] \approx c$$

D'où : $\mathbf{[CO_2] = [CO_3^{2-}] = 1{,}1 \, . \, 10^{-3} \, mol \, . \, L^{-1}}$

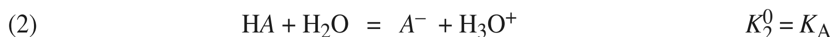
Nous vérifions que $h << [CO_3^{2-}]$ et $\omega << [CO_2]$. Les avancements des réactions (2) et (3) sont donc négligeables ; le calcul effectué est correct.

Pour s'entraîner : **ex. 16**

4.5 • pH d'un mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée

Soit une solution d'un acide faible HA, de concentration apportée c_{HA} et de sa base conjuguée A^-, de concentration apportée c_{A^-} et soit K_A, la constante d'acidité du couple HA / A^-. Le couple HA / A^- participe à trois réactions d'équations :


(1) $\quad HA + A^- = A^- + HA \qquad K_1^0 = 1$


(2) $\quad HA + H_2O = A^- + H_3O^+ \qquad K_2^0 = K_A$


(3) $\quad A^- + H_2O = HA + HO^- \qquad K_3^0 = K_B = K_e / K_A$

Lorsque les constantes K_A et K_B sont faibles par rapport à 1, la réaction (1) est la réaction prépondérante ; elle ne modifie pas les concentrations initiales et :

et :
$$\mathbf{pH = p}K_\mathbf{A} + \mathbf{log}\left(\frac{c_{A^-}}{c_{HA}}\right) \qquad \textbf{(16.24)}$$

Si l'une des constantes K_A et K_B n'est pas faible par rapport à 1, il est nécessaire pour calculer le pH de la solution, de prendre en compte la réaction dont la constante n'est pas négligeable, mais ce cas sort du cadre du programme.

4.6 • Solution tampon

4.6.1. Mise en évidence expérimentale

Dissolvons un comprimé *d'aspirine effervescente tamponnée* dans environ 60 mL d'eau distillée et versons 20 mL de la solution S ainsi obtenue dans trois béchers A, B et C.

Mesurons le pH commun de ces trois solutions (*doc*. 22), puis ajoutons :

– à A, 1 mL de solution d'acide chlorhydrique à 0,10 mol.L^{-1} ;

– à B, 1 mL de solution d'hydroxyde de sodium à 0,10 mol.L^{-1} ;

– à C, 180 mL d'eau distillée.

Homogénéisons ces mélanges et mesurons leur pH (*doc*. 22). Nous constatons que lors de ces trois ajouts, le pH de la solution S a peu varié, la solution S est un exemple de **solution tampon** acido-basique.

solution	*A*	*B*	*C*
pH initial	5,9	5,9	5,9
nature de l'ajout	1 mL de solution d'acide fort	1 mL de solution de base forte	180 mL d'eau distillée
pH final	5,8	6,0	6,0

Doc. 22 Évolution du pH de la solution d'aspirine effervescente **tamponnée** lors des différents ajouts.

4.6.2. Définitions

Une solution présente un effet tampon si son pH varie très peu :
– par addition de petites quantités d'ions hydronium ou d'ions hydroxyde apportées par des acides ou des bases pouvant être forts ;
– par dilution modérée.

Une solution tampon est caractérisée par son **pouvoir tampon**, généralement noté β :

$$\beta = \left|\frac{dc_B}{dpH}\right| = \left|\frac{dc_A}{dpH}\right| \qquad \textbf{(16.25)}$$

où dc_B et dc_A sont respectivement les variations des concentrations de base forte ou d'acide fort qui produisent les variations |dpH| du pH de la solution.

Le pouvoir tampon β s'exprime comme dc_B, en mol.L^{-1}.

(*) Une solution d'acide fort ou de base forte a un pH peu sensible à l'addition modérée d'ions hydronium ou d'ions hydroxyde. En revanche, son pH dépend nettement de la dilution. Une solution d'acide fort ou de base forte, qui ne remplit donc qu'une des deux conditions de définition d'une solution tampon, est un *pseudo-tampon*.

(**) De très nombreux milieux biologiques sont tamponnés. Ainsi, le sang est tamponné à pH = 7,4 à 37 °C par les couples : $H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$ et CO_2 / HCO_3^-

(***) $\mathrm{d}c_B = \dfrac{\mathrm{d}n_B}{V}$

Lorsqu'une solution contient un acide faible HA de constante d'acidité K_A et sa base conjuguée A^-, l'équation de conservation de matière :

$$c = [HA] + [A^-]$$

se réécrit : $c = [HA] \cdot \left(1 + \dfrac{[A^-]}{[HA]}\right)$

$= [HA] \cdot \left(1 + \dfrac{K_A}{h}\right)$

d'où : $[HA] = \dfrac{h \cdot c}{K_A + h}$

et : $[A^-] = \dfrac{K_A \cdot c}{K_A + h}$

Doc. 23 Concentrations d'un acide HA et de sa base conjuguée A^- dans une solution en fonction de K_A, h et c.

Plus β est grand, plus le tampon est efficace ; β dépend des espèces acides et basiques considérées et de leurs concentrations.

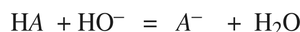
4.6.3. Exemple de calcul de pouvoir tampon(*)

Comme cela sera observé lors du titrage d'un acide faible par une base forte ou du titrage d'une base faible par un acide fort, le mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée constitue une solution tampon(**). Calculons son pouvoir tampon.

Soit une solution d'un acide faible HA, de concentration apportée c_{HA} et de sa base conjuguée A^-, de concentration apportée c_{A^-} telle que :

$$c_{HA} + c_{A^-} = c$$

Soit K_A, la constante d'acidité du couple HA / A^-. Ajoutons à un volume V de cette solution, et sans dilution, une quantité $\mathrm{d}n_B$ d'hydroxyde de sodium, de telle sorte que la concentration apportée de base forte soit $\mathrm{d}c_B$(***). Lors de cet ajout, il se produit la réaction d'équation :



$$HA + HO^- = A^- + H_2O$$

et de constante $K_3^0 = K_A / K_e = 10^{(pK_e - pK_A)}$

Si $pK_A \leqslant 10$, la réaction peut alors être considérée comme totale, d'où :

$$[HA] = c_{HA} - \mathrm{d}c_B \quad \text{et} \quad [A^-] = c_{A^-} + \mathrm{d}c_B$$

soit : $\mathrm{d}[HA] = -\mathrm{d}c_B$ et $\mathrm{d}[A^-] = \mathrm{d}c_B$ **(16.26)**

$[HA]$, $[A^-]$ et $[H_3O^+]$ sont toujours tels que :

$$K_A = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]}, \text{ soit } \ln(K_A) = \ln[H_3O^+] + \ln[A^-] - \ln[HA]$$

En différentiant à température constante cette expression, il vient :

$$0 = \frac{\mathrm{d}[H_3O^+]}{[H_3O^+]} + \frac{\mathrm{d}[A^-]}{[A^-]} - \frac{\mathrm{d}[HA]}{[HA]} \quad \textbf{(16.27)}$$

Par définition : $\mathrm{pH} = -\log[H_3O^+] = -\dfrac{\ln[H_3O^+]}{\ln 10}$

soit : $2{,}3 \cdot \mathrm{pH} = -\ln[H_3O^+]$

d'où : $2{,}3 \cdot \mathrm{dpH} = -\dfrac{\mathrm{d}[H_3O^+]}{[H_3O^+]}$ **(16.28)**

À l'aide des relations **(16.26)** et **(16.28)**, la relation **(16.27)** se réécrit :

$$2{,}3 \cdot \mathrm{dpH} = \mathrm{d}c_B \left(\frac{1}{[A^-]} + \frac{1}{[HA]}\right)$$

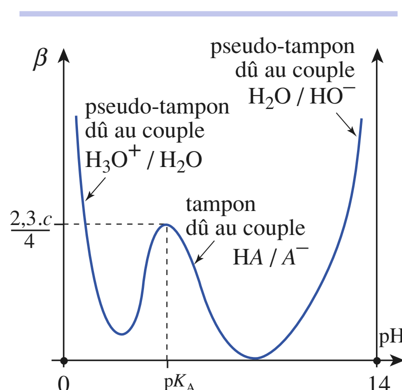
L'expression du pouvoir tampon β se déduit de cette relation :

$$\beta = \frac{\mathrm{d}c_B}{\mathrm{dpH}} = \frac{2{,}3}{\left(\dfrac{1}{[A^-]} + \dfrac{1}{[HA]}\right)}$$

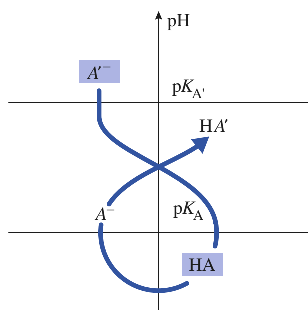
soit : $\beta = 2{,}3 \cdot \dfrac{[A^-] \cdot [HA]}{[A^-] + [HA]}$

soit enfin à l'aide des relations établies au *document* 23 :

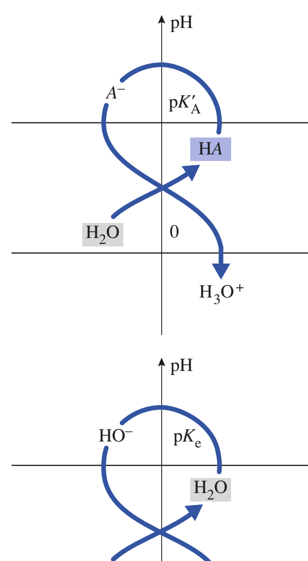
$$\boldsymbol{\beta = \frac{2{,}3 \cdot K_a \cdot c \cdot h}{(K_A + h)^2}} \quad \textbf{(16.29)}$$



Doc. 24 Variation du pouvoir tampon d'un mélange HA/A^- en fonction du pH ; β présente un maximum pour $pH = pK_A$.



Doc. 25 La réaction entre HA et A'^- a pour constante $K_1^0 = 10^{(pK_{A'} - pK_A)}$



Doc. 26 HA et A'^- réagissent aussi avec l'eau.

Une addition d'acide fort de concentration apportée $\mathrm{d}c_A$ conduit au même résultat :

- β est d'autant plus grand que la concentration c est élevée ;
- β est maximal lorsque $\mathrm{d}\beta$ est nul, c'est-à-dire pour $h = K_A$, soit $pH = pK_A$ (*doc.* 24).

Une solution tampon constituée d'un acide et de sa base conjuguée a un pouvoir tampon maximum lorsque $pH = pK_A$.

4.6.4. Application des solutions tampons

En Chimie, on utilise des solutions tampons chaque fois que l'on veut effectuer une réaction à pH constant même si cette réaction consomme ou produit des ions hydronium.

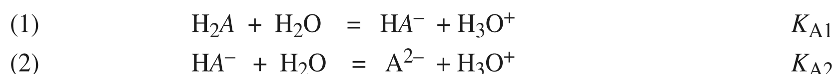
Une solution tampon ayant un pH qui dépend peu de l'ajout modéré d'acide ou de base ou d'eau peut constituer une **solution étalon de pH**. On utilise ainsi des solutions tampons pour étalonner un pH-mètre avant toute mesure de pH.

***Pour s'entraîner :* ex. 17**

4.7 • Autres calculs de pH

4.7.1. pH d'une solution de polyacide ou de polybase

Considérons un diacide H_2A ; sa mise en solution fait intervenir les deux équilibres successifs suivants, d'équations :



(1) $H_2A + H_2O = HA^- + H_3O^+$ $\quad K_{A1}$

(2) $HA^- + H_2O = A^{2-} + H_3O^+$ $\quad K_{A2}$

L'expérience montre que lorsque l'acide H_2A est faible et peu dilué et lorsque la différence entre les deux pK_A est supérieure à 2, il suffit de ne considérer que le premier équilibre, ce qui revient à calculer le pH d'une solution d'un monoacide (*cf.* § 4.2.).

Lorsque les deux constantes K_{A1} et K_{A2} sont voisines, les deux équilibres doivent être pris en compte, mais ce cas dépasse le cadre du programme.

Le problème des polybases se traitent de la même façon en utilisant les analogies présentées au *paragraphe* 4.3.

4.7.2. pH d'un mélange d'un acide faible et d'une base faible non conjuguées

Soit une solution d'un acide faible HA de concentration apportée c_{HA} et d'une base A'^- de concentration apportée $c_{A'^-}$; soit K_A la constante d'acidité du couple HA / A^- et K'_A celle du couple HA' / A'^-.

HA et A'^- peuvent participer à trois réactions (*doc.* 25 et 26) :



(1) $\mathbf{HA + A'^- = A^- + HA'}$ $\quad \mathbf{K_1^0 = K_A / K'_A}$

(2) $HA + H_2O = A^- + H_3O^+$ $\quad K_2^0 = K_A$

(3) $A'^- + H_2O = HA' + HO^-$ $\quad K_3^0 = K'_B = K_e / K'_A$

Lorsque K_2^0 et K_3^0 sont faibles devant K_1^0, la réaction (1) est la réaction prépondérante. La détermination de l'avancement volumique à l'équilibre $\xi_{V,\text{éq}}$ (*cf. applications* 2 *et* 3) permet de connaître la composition du système à l'équilibre :

$$[A^-] = [HA'] = \xi_{V,\text{éq}}\,, \quad [A'^-] = c_{A'^-} - \xi_{V,\text{éq}} \quad \text{et} \quad [HA] = c_{HA} - \xi_{V,\text{éq}}$$

Le pH de la solution s'en déduit alors par application de la relation **(8.12)** soit ici :

$$pH = pK_A + \log(\xi_{V,\,éq} / (c_{HA} - \xi_{V,\,éq})) = pK'_A + \log((c_{A'^-} - \xi_{V,\,éq}) / \xi_{V,\,éq})$$

Lorsqu'au moins l'une des constantes K_2^0 ou K_3^0 n'est plus faible devant K_1^0, le calcul du pH est plus complexe et dépasse le cadre du programme.

APPLICATION 7

pH d'un mélange d'ascorbate de sodium et d'acide salicylique

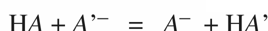
Un volume $V = 1{,}00$ L *de solution a été préparé en dissolvant* 0,060 mol *d'acide salicylique* $C_7H_6O_3$ *(noté* HA *par la suite) et* 0,080 mol *d'ascorbate de sodium* $C_6H_7O_6Na$ *(noté* A'Na *par la suite).*

Déterminer le pH *de la solution.*

Données :

$pK_A\,(HA / A^-) = 4{,}40$ et $pK'_A\,(HA' / A'^-) = 4{,}10$

Lors de la préparation de la solution l'acide salicylique (HA) réagit avec l'ion ascorbate (A'^-) selon la réaction (1) d'équation :



$$HA + A'^- = A^- + HA'$$

de constante K_1^0 telle que, à l'équilibre :

$$K_1^0 = \frac{[A^-]\,.\,[HA']}{[A'^-]\,.\,[HA]}$$

avec : $K_1^0 = \dfrac{K_A}{K'_A} = 10^{(pK'_A - pK_A)}$

soit : $K_1^0 = 10^{-0{,}30} = 0{,}50$

Il est facile de vérifier que les réactions de HA, HA', A^- et A'^- avec l'eau ont des constantes d'équilibre respectivement égales à $10^{-4{,}4}$, $10^{-4{,}1}$, $10^{-8{,}6}$ et $10^{-8{,}9}$.

La réaction (1) est la réaction prépondérante ; à l'équilibre :

$$[A^-] = [HA'] = \xi_{V,\,éq}\,,\quad [A'^-] = 0{,}080 - \xi_{V,\,éq}$$

et $[HA] = 0{,}060 - \xi_{V,\,éq}$

À l'équilibre $Q_{éq} = K_1^0$; d'où :

$$K_1^0 = \frac{(\xi_{V,\,éq})^2}{(0{,}080 - \xi_{V,\,éq})\,.\,(0{,}060 - \xi_{V,\,éq})} = 0{,}50$$

d'où : $\xi_{V,\,éq} = 0{,}028\ \text{mol}\,.\,\text{L}^{-1}$

et : $pH = 4{,}40 + \log(0{,}028 / 0{,}032)$

$= 4{,}10 + \log(0{,}052 / 0{,}028)$

soit : $\mathbf{pH = 4{,}35}$

Pour s'entraîner : **ex. 19 et 20**

5 Titrages acido-basiques

Les titrages ou dosages(*) acido-basiques seront plus particulièrement étudiés en travaux pratiques. Dans ce paragraphe, nous nous proposons de rappeler quelques définitions vues au lycée et d'établir dans quelques cas simples, les expressions $pH = f(V)$ ou $\sigma = g(V)$ où V est le volume de solution titrante ajouté.

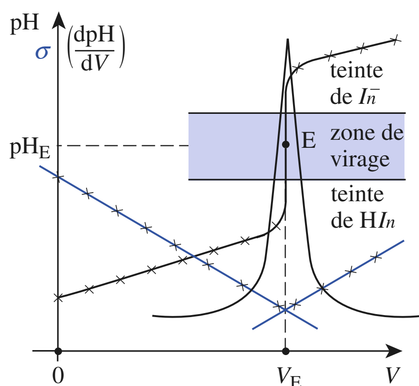
(*) On peut lire dans un dictionnaire :

- **dosage :** détermination de la concentration ou de la quantité d'un constituant contenu dans une solution ;
- **titrage :** opération qui consiste à verser un volume ou une masse déterminée de réactif titré dans un volume connu de la solution à doser jusqu'à l'achèvement d'une réaction caractéristique.

Par la suite, nous utiliserons le terme *titrage* pour tout dosage mettant en œuvre une réaction chimique.

5.1 • Titrage d'un acide ou d'une base : définitions et méthodes

Doser une solution d'acide (ou de base) consiste à déterminer la *concentration apportée* d'acide (ou de base) dans cette solution.
L'une des méthodes consiste à réaliser le *titrage* d'un volume précis de la solution de concentration inconnue d'acide (ou de base) par une solution de base (ou d'acide), de concentration connue, afin de déterminer l'équivalence.



Doc. 27 Diverses méthodes utilisées en travaux pratiques pour déterminer l'équivalence d'un titrage acido-basique.

La réaction acido-basique mise en jeu doit être :

– **unique** afin qu'une seule relation relie les quantités de réactifs mis en jeu ;

– **quasi totale** c'est-à-dire quantitative ;

– **rapide** afin que l'équivalence puisse être repérée avec précision dans un délai assez bref.

D'autre part, l'**équivalence**, c'est-à-dire l'instant où **les réactifs ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques de la réaction de titrage,** doit pouvoir être déterminée facilement. D'un point de vue pratique, la détermination de l'équivalence s'effectue en utilisant par exemple l'une des méthodes déjà exposées en Terminale :

– le **virage** ou changement de teinte **d'un indicateur coloré** acido-basique (*doc*. 27) ;

– la **brusque variation du pH** de la solution au voisinage de l'équivalence E conduisant à un extremum pour le graphe dpH / dV en ce point particulier de la courbe pH = $f(V)$ (*doc*. 27) ;

– le **net changement de la conductivité** σ de la solution à l'équivalence E conduisant généralement à la présence d'un point anguleux sur la courbe $\sigma = f(V)$ (*doc*. 27).

5.2 • Aspect pratique des titrages

Un volume précis de solution titrée (par exemple celle d'acide) est mesuré à la *pipette jaugée* et introduit dans un bécher. La solution titrante (donc ici celle de base) est alors placée dans la *burette graduée*(*).

Le reste du matériel utilisé dépend de la nature du suivi choisi pour le titrage.

(*) Pour les titrages *acido-basiques* il n'y a pas *a priori* de règle : la solution à titrer peut indifféremment être placée dans le bécher ou dans la burette.

• Pour un **suivi colorimétrique,** on ajoute à la solution titrée un indicateur coloré dont la zone de virage (*doc*. 28 et 29) contient le pH du point équivalent E.

• Pour un **suivi pH-métrique,** on utilise une *sonde de* pH reliée à un pH-mètre (*cf. annexe* 4). Cette sonde constitue une pile dont l'électrode de verre est l'électrode de mesure et la demi-pile AgCl/Ag l'électrode de référence ; le pH-mètre est un millivoltmètre gradué en unité de pH. Un étalonnage préalable à l'aide d'une solution tampon, de pH connu, est nécessaire avant toute mesure.

• Pour un **suivi conductimétrique,** on utilise une *cellule conductimétrique* reliée à un conductimètre ; l'étalonnage préalable avec une solution étalon de conductivité connue n'est pas indispensable ici car l'équivalence correspond à un changement de pente.

Intéressons nous à l'aspect théorique de quelques-uns des titrages qui peuvent être réalisés en séances de travaux pratiques.

5.3 • Titrage acide fort – base forte

teinte de H*In*	zone de virage teinte sensible	teinte de *In*⁻
$pK_{Ai} - 1$	pK_{Ai}	$pK_{Ai} + 1$ → pH

Doc. 28 Un indicateur coloré est constitué par un couple acide-base dont les espèces conjuguées ont des teintes différentes.

Soit un volume V_a d'une solution d'acide fort ($H_3O^+ + Cl^-$, par exemple), de concentration inconnue C_a, auquel on ajoute progressivement un volume V_b d'une solution de base forte ($Na^+ + HO^-$, par exemple), de concentration connue C_b. L'équation de la réaction de titrage s'écrit :



$$H_3O^+ + HO^- \;=\; 2\,H_2O$$

De constante $K^0 = 1{,}0 \cdot 10^{14}$ à 25 °C, cette réaction est quantitative.

À l'équivalence :

$$n_0(H_3O^+) = n(HO^-)_{\text{ajouté à l'équivalence}}$$

indicateur	teinte acide	zone de virage	teinte basique
vert de malachite	jaune	0,1 – 2,0	vert
jaune d'alizarine R	rouge	1,9 – 3,3	jaune
hélianthine	rouge	3,1 – 4,4	jaune
bleu de bromophénol	jaune	3,0 – 4,6	bleu
rouge d'alizarine *S*	jaune	3,7 – 5,2	violet
vert de bromocrésol	jaune	3,8 – 5,4	bleu
rouge de méthyle	rouge	4,2 – 6,2	jaune
bleu de bromothymol	jaune	6,0 – 7,6	bleu
rouge de crésol	jaune	7,2 – 8,8	rouge
phénol-phtaléïne	incolore	8,2 – 10,0	rose
rouge d'alizarine *S*	violet	10,0 – 12,0	jaune
jaune d'alizarine *R*	jaune	10,1 – 12,1	violet
vert de malachite	vert	11,5 – 13,2	incolore
carmin d'indigo	bleu	11,6 – 14,0	jaune

Doc. 29 Zone de virage et teintes de quelques indicateurs colorés acido-basiques.

soit :
$$C_a \cdot V_a = C_b \cdot V_{bE} \quad \textbf{(16.30)}$$

Établissons les expressions $pH = f(x)$ et $\sigma = g(x)$ relatives à ce titrage avec :
$$x = \frac{V_b}{V_{bE}} = \frac{C_b \cdot V_b}{C_b \cdot V_{bE}} = \frac{C_b \cdot V_b}{C_a \cdot V_a} \quad \textbf{(16.31)}$$

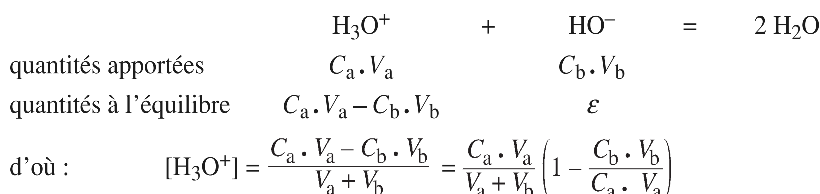
5.3.1. Suivi pH-métrique du titrage

■ **$V_b = 0$, soit $x = 0$**

$$[H_3O^+] = C_a \quad \text{et} \quad \mathbf{pH = -\log C_a}$$

■ **Avant l'équivalence, $V_b < V_{bE}$, soit $0 < x < 1$**

Utilisons les quantités de matière pour déterminer la composition de la solution à l'aide d'un tableau d'avancement :



	H_3O^+	+	HO^-	=	$2\,H_2O$
quantités apportées	$C_a \cdot V_a$		$C_b \cdot V_b$		
quantités à l'équilibre	$C_a \cdot V_a - C_b \cdot V_b$		ε		

d'où :
$$[H_3O^+] = \frac{C_a \cdot V_a - C_b \cdot V_b}{V_a + V_b} = \frac{C_a \cdot V_a}{V_a + V_b}\left(1 - \frac{C_b \cdot V_b}{C_a \cdot V_a}\right)$$

soit, enfin :
$$[H_3O^+] = \frac{C_a \cdot V_a}{V_a + V_b}(1 - x)$$

et :
$$\mathbf{pH = -\log\left(\frac{C_a \cdot V_a}{V_a + V_b}\right) - \log(1 - x)} \quad \textbf{(16.32)}$$

■ **À l'équivalence, $V_b = V_{bE}$, soit $x = 1$**

H_3O^+ et OH^- ont été mélangés en quantité stœchiométrique, d'où :
$$[H_3O^+]_E = [HO^-]_E$$

et :
$$\mathbf{pH_E = 7{,}0 \ \text{à} \ 25\ °C}$$

■ **Après l'équivalence, $V_b > V_{bE}$, soit $x > 1$**

Les ions $[HO^-]$ sont en excès :
$$n(HO^-)_{restant} = n(HO^-)_{versé} - n_E(HO^-)$$

où $n_E(HO^-)$ représente la quantité d'ions hydroxyde versés jusqu'à l'équivalence, d'où :
$$[HO^-] = \frac{C_b \cdot V_b - C_b \cdot V_{bE}}{V_a + V_b} = \frac{C_b \cdot V_{bE}}{V_a + V_b}(x - 1) = \frac{C_a \cdot V_a}{V_a + V_b}(x - 1)$$

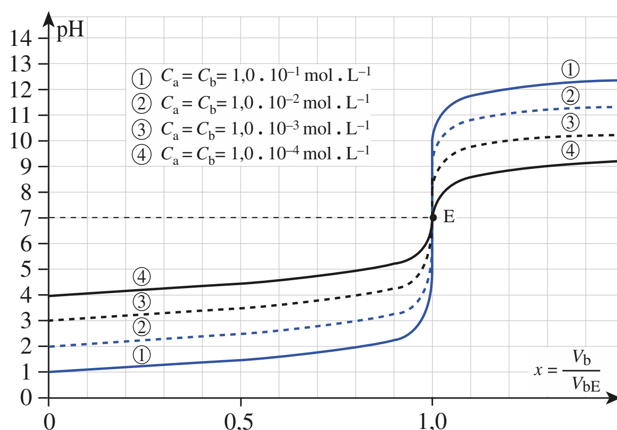
Comme :
$$pK_e = pH + pOH$$

il vient, à 25 °C :
$$\mathbf{pH = 14 + \log\left(\frac{C_a \cdot V_a}{V_a + V_b}\right) + \log(x - 1)} \quad \textbf{(16.33)}$$

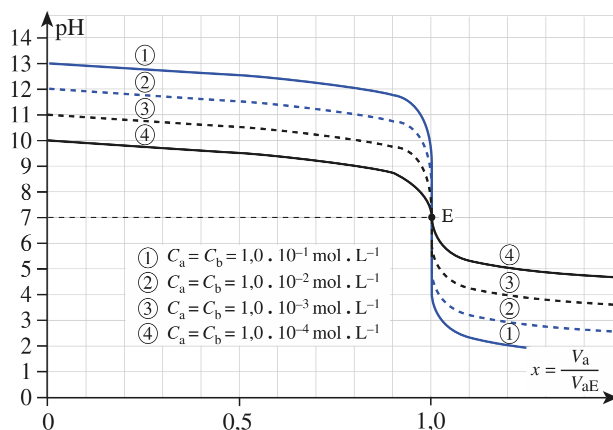
Les courbes $pH = f(x)$ dépendent des concentrations (*doc.* 30).

Ces courbes permettent de choisir, à partir du *document* 29, le ou les indicateurs colorés appropriés pour le titrage d'un acide fort ou d'une base forte par un **suivi colorimétrique**. Ces courbes montrent également que la précision du titrage est d'autant plus grande que les solutions sont plus concentrées.

On peut de même étudier l'évolution du pH d'une solution de base forte lors de l'addition d'une solution d'acide fort (*doc.* 31).



Doc. 30 pH = $f(x)$ en fonction des concentrations des solutions d'acide et de base lors de l'addition d'une solution de base forte à une solution d'acide fort de même concentration.



Doc. 31 pH = $f(x)$ en fonction des concentrations des solutions d'acide et de base lors de l'addition d'une solution d'acide fort à une solution de base forte de même concentration.

(*) *Cf. annexe* 2.

5.3.2. Suivi conductimétrie du titrage

L'application de la relation $\sigma = \sum_i \lambda_i^0 . C_i$ (*) donnant la conductivité σ d'une solution contenant des ions B_i, de conductivité molaire ionique limite λ_i^0 et de concentration C_i, à la solution contenue dans le bécher, permet d'établir la relation $\sigma = f(V_b)$.

■ **$V_b = 0$, soit $x = 0$**

La solution ne contient que les ions H_3O^+ et Cl^-, d'où :

$$\sigma_0 = \lambda^0_{H_3O^+} . [H_3O^+] + \lambda^0_{Cl^-} . [Cl^-]$$

soit :
$$\boldsymbol{\sigma_0 = (\lambda^0_{H_3O^+} + \lambda^0_{Cl^-}) . C_a} \qquad \textbf{(16.34)}$$

■ **Avant l'équivalence, $V_b < V_{bE}$, soit $0 < x < 1$**

La solution contient des ions H_3O^+, Cl^- et Na^+, tels que (*cf.* § 5.3.1) :

$$[H_3O^+] = \frac{C_a . V_a - C_a . V_b}{V_a + V_b} \quad ; \quad [Cl^-] = \frac{C_a . V_a}{V_a + V_b} \quad ; \quad [Na^+] = \frac{C_b . V_b}{V_a + V_b}$$

$$\sigma_1 = \lambda^0_{H_3O^+} . [H_3O^+] + \lambda^0_{Cl^-} . [Cl^-] + \lambda^0_{Na^+} . [Na^+]$$

soit :
$$\boldsymbol{\sigma_1 = \frac{C_a . V_a}{V_a + V_b} (\lambda^0_{H_3O^+} + \lambda^0_{Cl^-}) - \frac{C_b . V_b}{V_a + V_b} (\lambda^0_{H_3O^+} - \lambda^0_{Na^+})} \qquad \textbf{(16.35)}$$

Comme $\lambda^0_{H_3O^+} > \lambda^0_{Na^+}$ (*doc.* 32) la conductivité de la solution diminue lorsque V_b augmente avant l'équivalence.

■ **Après l'équivalence, $V_b > V_{bE}$, soit $x > 1$**

La solution contient des ions Cl^-, Na^+ et HO^- tels que (*cf.* § 5.3.1) :

$$[HO^-] = \frac{C_b . V_b - C_b . V_{bE}}{V_a + V_b} \quad ; \quad [Cl^-] = \frac{C_a . V_a}{V_a + V_b} = \frac{C_b . V_{bE}}{V_a + V_b} \quad ; \quad [Na^+] = \frac{C_b . V_b}{V_a + V_b}$$

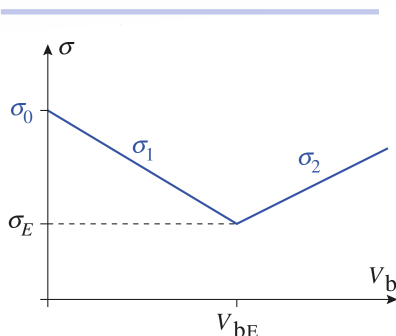
$$\sigma_2 = \lambda^0_{HO^-} . [HO^-] + \lambda^0_{Cl^-} . [Cl^-] + \lambda^0_{Na^+} . [Na^+]$$

soit :
$$\boldsymbol{\sigma_2 = \frac{C_b . V_{bE}}{V_a + V_b} (\lambda^0_{Cl^-} - \lambda^0_{HO^-}) + \frac{C_b . V_b}{V_a + V_b} (\lambda^0_{HO^-} + \lambda^0_{Na^+})} \qquad \textbf{(16.36)}$$

Après l'équivalence la conductivité de la solution augmente avec V_b.

ion	λ^0(ms . m^2 . mol^{-1})
H_3O^+	**35,0**
Na^+	5,01
K^+	7,35
NH_4^+	7,34
HO^-	**19,9**
Cl^-	7,63
$CH_3CO_2^-$	4,09

Doc. 32 Conductivité molaire ionique limite de quelques ions à 25 °C. H_3O^+ et HO^- ont les plus grandes conductivités.



Doc. 33 Graphes $\sigma = f(V_b)$ pour le titrage d'une solution d'acide fort par une solution de base forte.

■ **À l'équivalence, $V_b = V_{bE}$, soit $x = 1$**

À l'équivalence $[H_3O^+] = [HO^-] = 1{,}0 \,.\, 10^{-7}$ mol . L^{-1}, la solution ne contient que des ions Na^+ et Cl^- à la même concentration. Donc :

$$\sigma_E = \frac{C_a \,.\, V_a}{V_a + V_b}\,(\lambda^0_{Na^+} + \lambda^0_{Cl^-}) = \frac{C_b \,.\, V_b}{V_a + V_b}\,(\lambda^0_{Na^+} + \lambda^0_{Cl^-}) \qquad \textbf{(16.37)}$$

À L'équivalence : $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_E$.

Lorsque V_b est très inférieur à V_a , $V_a + V_b \approx V_a$; on dit alors que la dilution est négligeable.

Les graphes $\sigma = f(V_b)$ sont alors des segments de droite dont l'intersection donne V_{bE} (*doc.* 33)(*).

En pratique, pour obtenir des segments de droite, on maintient sensiblement constant le volume contenu dans le bécher soit en utilisant une solution titrante concentrée ($C_b >> C_a$), soit en rajoutant à la solution titrée un volume d'eau distillée V_{eau} tel que :

$$V_{solution} = V_{eau} + V_a + V_b \approx V_{eau} + V_a$$

(*) Pour obtenir des segments de droite, on peut aussi tracer $\sigma.(V_a + V_b) = f(V_b)$.

5.4 • Titrage acide faible – base forte

Soit un volume V_a d'une solution d'acide faible HA (CH_3COOH, par exemple), de concentration non connue C_a et de constante K_A , auquel on ajoute progressivement un volume V_b d'une solution de base forte ($Na^+ + OH^-$, par exemple) de concentration connue C_b .

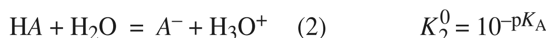
Dans le bécher, deux réactions se produisent :

• la réaction de dosage d'équation :



$$HA + HO^- = A^- + H_2O \qquad (1) \qquad K_1^0 = 10^{(pK_e - pK_A)}$$

• la réaction de l'acide HA avec l'eau :



$$HA + H_2O = A^- + H_3O^+ \qquad (2) \qquad K_2^0 = 10^{-pK_A}$$

Lorsque la constante K_A est suffisamment faible, c'est-à-dire pK_A suffisamment grand et la solution pas trop diluée, la réaction (1) est la réaction prépondérante. En pratique, c'est le cas lorsque le coefficient de dissociation de l'acide est initialement inférieur à 10 %. Nous limiterons notre étude théorique à ce seul cas.

À l'équivalence : $n_0(HA) = n_E(HO^-)$

soit : $C_a \,.\, V_a = C_b \,.\, V_{bE}$

Établissons les expressions pH $= f(x)$ et $\sigma = f(V_b)$ relatives à ce titrage, x étant défini comme au *paragraphe* 5.3.

5.4.1. Suivi pH-métrique du titrage

■ **$V_b = 0$, soit $x = 0$(**)**

La solution est celle d'un acide faible. Son pH se détermine à l'aide des relations établies au *paragraphe* 4.3.1. En supposant l'acide faiblement dissocié et l'autoprotolyse de l'eau négligeable, il vient (*cf.* **(16.18)**) :

$$\mathbf{pH} = \frac{1}{2}\,.\,(\mathbf{p}K_A + \mathbf{p}c)$$

(**) $x = \dfrac{V_b}{V_{bE}} = \dfrac{C_b \,.\, V_b}{C_b \,.\, V_{bE}} = \dfrac{C_b \,.\, V_b}{C_a \,.\, V_a}$

■ **Avant l'équivalence, $V_b < V_{bE}$, soit $0 < x < 1$**

Les équations de conservation de la matière fournissent les relations :

	HA	+	HO^-	=	A^-	+	H_2O
quantités apportées :	$C_a \,.\, V_a$		$C_b \,.\, V_b$				
quantités à l'équilibre :	$C_a \,.\, V_a - C_b \,.\, V_b$		ε		$C_b \,.\, V_b$		

d'où : $[A^-] = \dfrac{C_b \,.\, V_b}{V_a + V_b}$ et $[HA] = \dfrac{C_a \,.\, V_a - C_b \,.\, V_b}{V_a + V_b}$

(*) Lorsque la réaction de titrage n'est pas la seule réaction à considérer, cette relation n'est pas vérifiée.

et : $$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_A + \log \frac{[A^-]}{[HA]} = \mathrm{p}K_A + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad \frac{C_b \cdot V_b}{C_a \cdot V_a - C_b \cdot V_b}$$

soit, à l'aide de **(16.31)** : $$\mathbf{pH = p}K_A + \log\left(\frac{x}{1-x}\right) \qquad \textbf{(16.38)}$$

La relation **(16.38)** n'est évidemment pas applicable pour $x = 0$ et $x = 1$.
Pour $x = 0{,}5$, soit **à la demi-équivalence : pH = pK_A**(*).

■ À l'équivalence, $V_b = V_{bE}$, soit $x = 1$

La solution est équivalente à une solution de base faible A^- à la concentration :

$$c' = \frac{C_b \cdot V_{bE}}{V_a + V_{bE}} = \frac{C_a \cdot V_a}{V_a + V_{bE}}$$

dont le pH a été déterminée au *paragraphe* 4.3.2. En supposant que la base est peu protonée et l'autoprotolyse de l'eau négligeable, il vient d'après **(16.20)** :

$$\mathrm{pOH} = \frac{1}{2} \cdot (\mathrm{p}K_B + \mathrm{p}c')$$

soit : $$\mathrm{pH_E} = \frac{1}{2} \cdot (\mathrm{p}K_e + \mathrm{p}K_A - \mathrm{p}c')$$

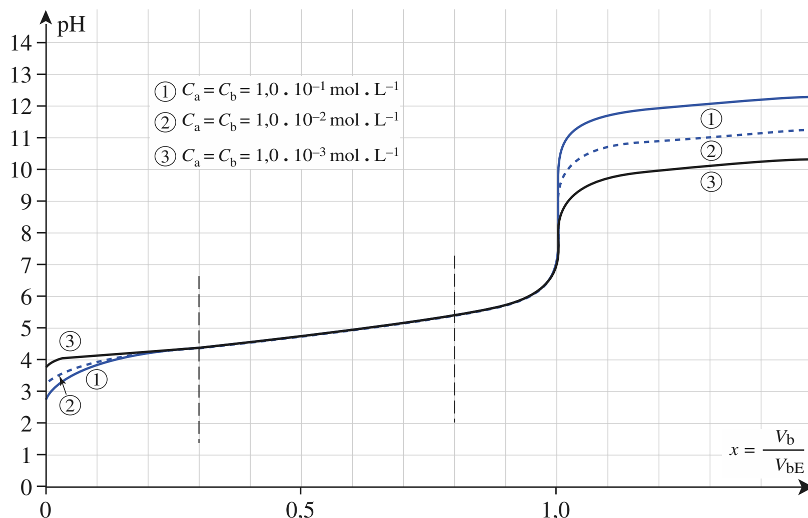
■ Après l'équivalence, $V_b > V_{bE}$, soit $x > 1$

Les ions HO^- sont en excès, le problème est identique à celui traité au *paragraphe* 5.3.1. (*cf.* **(16.33)**), et conduit à 25 °C, à l'expression :

$$\mathbf{pH = 14 + \log\left(\frac{C_a \cdot V_a}{V_a + V_b}\right) + \log(x-1)}$$

Le *document* 34 donne l'allure des courbes pH = $f(x)$ pour l'acide acétique à diverses concentrations.

Doc. 34 pH = $f(x)$ lors de l'addition d'une solution de base forte à une solution d'acide faible de même concentration. pK_A (HA/A^-) = 4,75. Pour $0{,}3 < x < 0{,}8$, les courbes sont quasi confondues et rectilignes.



(**) Pour réaliser une solution tampon, il suffit :
– de mélanger un acide HA et sa base conjuguée A^- ;
– titrer partiellement un acide faible HA par une base forte ;
– titrer partiellement une base faible A^- par un acide fort.

Au voisinage de $x = 0{,}5$, les courbes se confondent et sont quasi rectilignes ; ce domaine constitue la *zone d'Henderson* et la partie quasi linéaire est appelée *droite d'Henderson*.

Au voisinage de $x = 0{,}5$, le pH des solutions varie peu, ces solutions constituent des solutions tampons(**). Leur pouvoir tampon peut être exprimé en fonction de x (*doc*. 35).

Dans la solution, pour $0 < x < 1$:

$$[A^-] = \frac{C_b . V_b}{V_a + V_b}$$

soit $[A^-] = \dfrac{x . C_b . V_{bE}}{V_a + V_b}$ d'après **(16.31)**

or : $dC_b = d[A^-]$ d'après **(16.26)**

soit : $dC_b = \dfrac{C_b . V_{bE}}{V_a + V_b} . dx$

À l'aide de **(16.38)** :

$$dpH = \frac{1}{2{,}3} . \frac{dx}{x . (1 - x)},$$

soit :

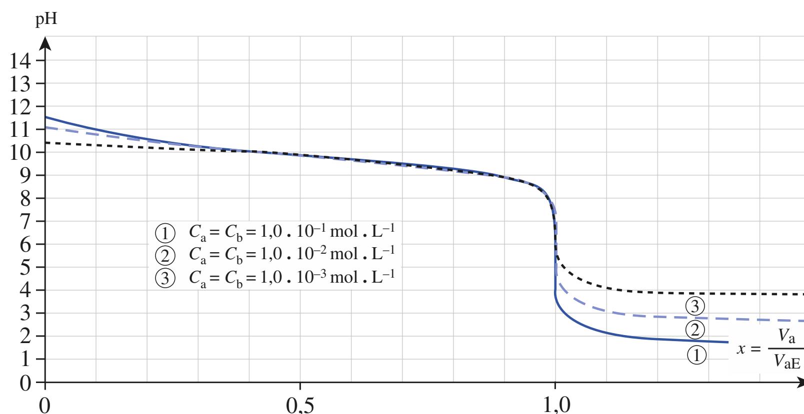
$$\beta = \frac{\mathbf{dC_b}}{\mathbf{dpH}} = 2{,}3 . \frac{C_b . V_{bE}}{V_a + V_b} . x . (1 - x)$$

Doc. 35 Calcul du pouvoir tampon.

$$\beta = 2{,}3 . \frac{C_b . V_{bE}}{V_a + V_b} . x . (1 - x) \qquad \textbf{(16.39)}$$

L'expression **(16.39)** montre que le pouvoir tampon est maximum pour $x = 0{,}5$, c'est-à-dire lorsque l'acide et la base conjugués ont la même concentration.

En utilisant les analogies présentées au *paragraphe* 4.3.2. et rappelées en marge, il est possible de traiter les titrages base faible – acide fort de la même façon que les titrages acide faible – base forte (*doc.* 36).

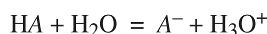


Doc. 36 Dosage d'une base faible par un acide fort ; influence de la dilution. ▶

5.4.2. Suivi conductimétrique du titrage

■ $V_b = 0$, soit $x = 0$

La solution ne contient que les ions A^- et H_3O^+ formés par la réaction de HA avec l'eau selon la réaction d'équation :



$$HA + H_2O = A^- + H_3O^+$$

La constante de cet équilibre K_A de la réaction étant faible, son avancement est faible, il y a donc peu d'ions en solution ; la conductivité σ_0 est alors faible.

■ Avant l'équivalence, $V_b < V_{bE}$, soit $0 < x < 1$

La solution contient essentiellement les ions A^- et Na^+ en égale concentration :

$$[A^-] = [Na^+] = \frac{C_b . V_b}{V_a + V_b}$$

et :

$$\sigma_1 = \frac{C_b . V_b}{V_a + V_b} (\lambda^0_{A^-} + \lambda^0_{Na^+}) \qquad \textbf{(16.40)}$$

La conductivité de la solution σ_1 croît avec V_b.

■ Après l'équivalence, $V_b > V_{bE}$, soit $x > 1$

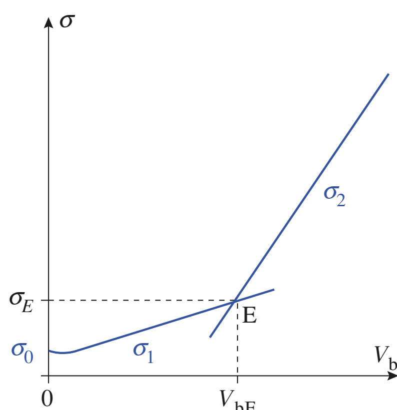
La solution contient des ions A^-, Na^+ et HO^- :

$$[A^-] = \frac{C_b . V_{bE}}{V_a + V_b} \ ; \quad [Na^+] = \frac{C_b . V_b}{V_a + V_b} \ ; \quad [HO^-] = \frac{C_b (V_b - V_{bE})}{V_a + V_b}$$

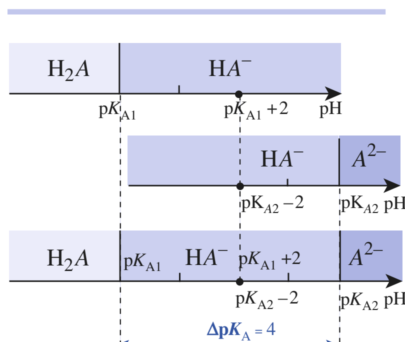
d'où :

$$\sigma_2 = \frac{C_b . V_{bE}}{V_a + V_b} (\lambda_{A^-} - \lambda_{HO^-}) + \frac{C_b . V_b}{V_a + V_b} (\lambda_{HO^-} + \lambda_{Na^+}) \qquad \textbf{(16.41)}$$

La conductivité de la solution σ_2 croît avec V_b ; comme $\lambda_{HO^-} > \lambda_{A^-}$ (*cf. doc.* 32), la pente de σ_2 est supérieure à celle de σ_1 (*doc.* 37).



Doc. 37 $\sigma = f(V_b)$ pour le titrage d'un acide faible par une base forte. Au début du titrage la conductivité diminue quelque peu ; cela est dû à la disparition des quelques ions H_3O^+ initialement présents dans la solution d'acide faible.



Doc. 38 Domaines de prédominance des espèces présentes en solution et condition de titrage séparé.

■ **À l'équivalence, $V_b = V_{bE}$, soit $x = 1$**

La solution contient essentiellement A^- et Na^+ tels que :

$$[A^-]_E = [Na^+]_E = \frac{C_b \cdot V_{bE}}{V_a + V_b}$$

et :
$$\sigma_E = \sigma_{1E} = \sigma_{2E} = \frac{C_b \cdot V_{bE}}{V_a + V_b} \cdot (\lambda^0_{A^-} + \lambda^0_{Na^+})$$

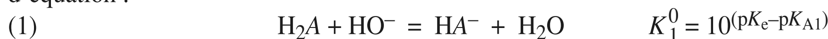
Si le volume total de la solution est sensiblement constant (*cf.* § 5.3.2.), les graphes $\sigma_1 = f(V_b)$ et $\sigma_2 = f(V_b)$ sont des segments de droite ; leur intersection donne le point équivalent E .

***Pour s'entraîner :* ex. 21 et 31**

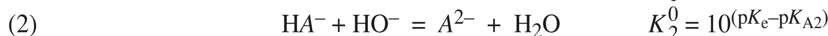
5.5 • Titrage d'un polyacide

5.5.1. Étude théorique

Soit une solution d'un diacide H_2A de concentration C_a, à laquelle on ajoute progressivement une solution de soude de concentration C_b. Soit K_{A1} et K_{A2}, les constantes d'acidité de H_2A. Lors de l'ajout de soude, il se produit les réactions d'équation :



(1) $$H_2A + HO^- = HA^- + H_2O \qquad K_1^0 = 10^{(pK_e - pK_{A1})}$$



(2) $$HA^- + HO^- = A^{2-} + H_2O \qquad K_2^0 = 10^{(pK_e - pK_{A2})}$$

Il est possible de définir les deux équivalences :

• à la première, $n(HO^-)_{versé} = n_0(H_2A)$;

• à la seconde, $n(HO^-)_{versé} = 2\,n_0(H_2A)$.

Suivant les valeurs respectives de K_{A1} et de K_{A2}, on distingue un ou deux sauts de pH sur les graphes $pH = f(V_b)$, où V_b est le volume de soude versé, ou $pH = f(x)$.

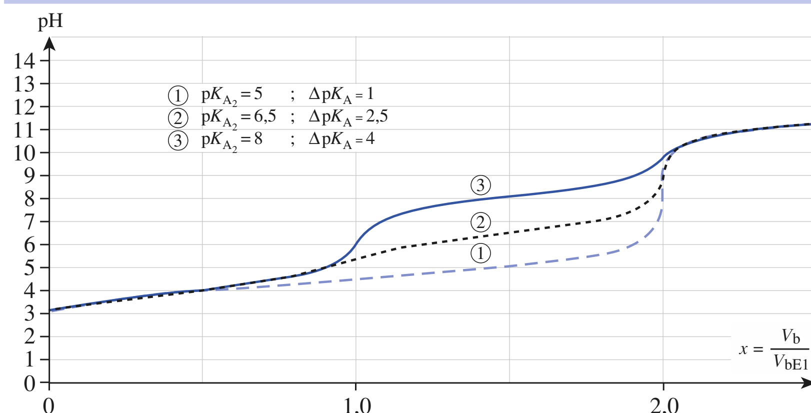
La présence de deux sauts de pH montre que les réactions (1) et (2) se font de façon quasi séparée car successives ; c'est le cas lorsque $K_{A1} >> K_{A2}$ (*doc.* 39).

Si l'on souhaite que plus de 99 % de H_2A et moins de 1 % de HA^- aient réagi à la première équivalence, il faut que la solution, à l'équivalence E, soit telle que (*doc.* 38) :

$$pH_E \geqslant pK_{A1} + 2 \quad \text{et} \quad pH_E \leqslant pK_{A2} - 2$$

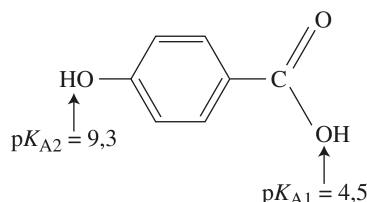
Ce ne peut être le cas que si $\Delta pK_A = pK_{A2} - pK_{A1}$ est supérieur ou égal à 4.

Doc. 39 Influence de la différence des deux pK_A du diacide dosé sur l'allure des courbes $pH = f(x)$ (les courbes ont été tracées avec $pK_{A1} = 4{,}0$ et $C_a = 1{,}0 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}$).



Si les réactions de titrage sont les seules réactions prépondérantes de ce mélange et si les deux réactions se produisent successivement (c'est-à-dire si $\Delta pK_A > 4$), il est possible d'exprimer simplement $pH = f(x)$ avec $x = V / V_E$.

Il suffit pour cela d'utiliser des tableaux d'avancement en supposant chaque réaction quantitative.



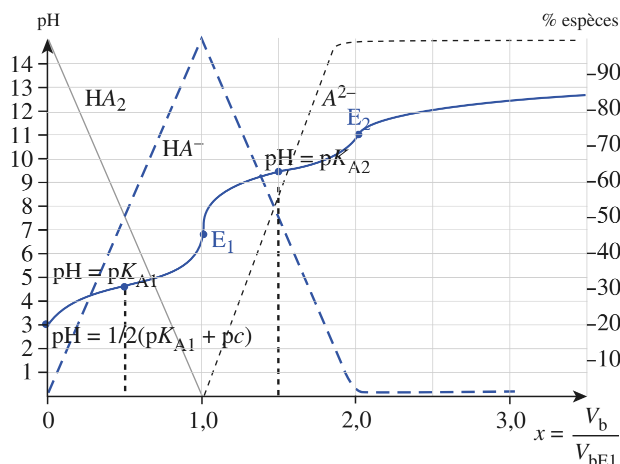
Doc. 40 Acide 4-hydroxybenzoïque.

5.5.2. Exemples de titrages de polyacides

■ Titrage d'un diacide : l'acide 4-hydroxybenzoïque

Le *document* 41 donne l'allure du graphe obtenu pour la simulation du titrage d'une solution d'acide 4-hydroxybenzoïque (*doc.* 40) de concentration apportée $c = 5{,}0 . 10^{-2}$ mol . L^{-1} par une solution d'hydroxyde de potassium à 0,10 mol . L^{-1}.

Comme $pK_{A1} = 4{,}5$ et $pK_{A2} = 9{,}3$, $\Delta pK_A = 4{,}8$: les deux acidités sont titrées successivement.



Doc. 41 Simulation du titrage d'une solution d'acide 4-hydroxybenzoïque par une solution d'hydroxyde de sodium.

$$pH(E_1) = \frac{1}{2}(pK_{A1} + pK_{A2})$$

$$pH(E_2) = \frac{1}{2}(pK_e + pK_{A2} + pc')$$

■ Titrage de deux triacides : l'acide phosphorique et l'acide citrique

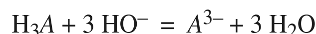
L'acide phosphorique H_3PO_4 est présent dans de nombreuses boissons au cola et dans certains détartrants alors que l'acide citrique $C_6H_8O_7$ est le principal acide des jus de citron et limonades (*doc.* 42).

Le titrage de ces triacides dans les différents liquides qui les contiennent est facile à réaliser au laboratoire.

Alors que ce sont tous deux des triacides, les courbes obtenues sont très différentes. Les simulations de ces titrages à l'aide d'un ordinateur permettent d'interpréter ces résultats (*doc.* 43 et 44).

• Pour l'*acide phosphorique* (*doc.* 43) la troisième acidité est faible : la réaction correspondant à son titrage a une constante de réaction peu élevée et ne s'accompagne pas d'un saut de pH ; c'est la raison pour laquelle on observe seulement deux sauts de pH. La première acidité étant relativement forte, la dissociation initiale de H_3PO_4 n'est pas négligeable. Aussi n'a-t-on pas pH = pK_{A1} à la première demi-équivalence.

• Pour l'*acide citrique* (*doc.* 44) les pK_{Ai} sont voisins, le saut de pH correspond au titrage des trois acidités.
Aussi a-t-on l'équation globale :

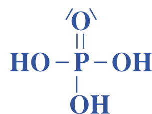


$$H_3A + 3\,HO^- = A^{3-} + 3\,H_2O$$

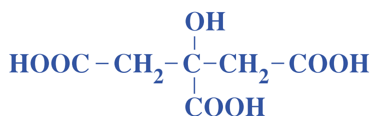
et à l'équivalence :

$$n(OH^-)_{versé} = 3 . n_0(H_3A)$$

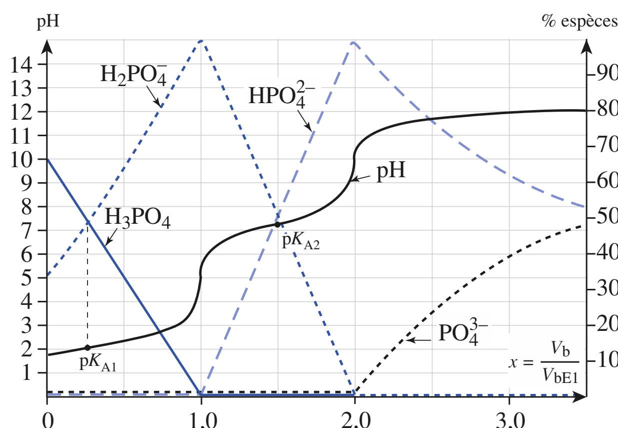
a)



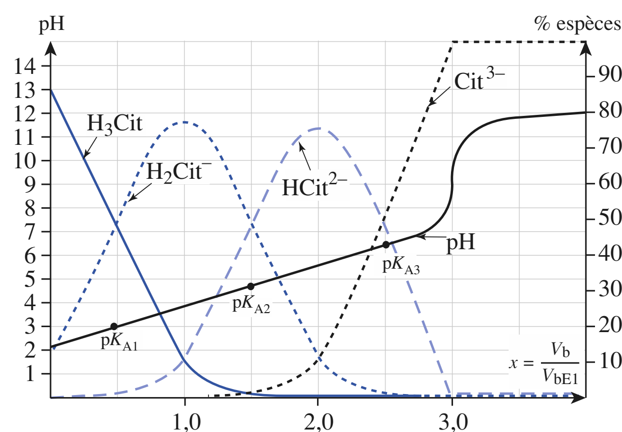
b)



Doc. 42 Formules développées de :
a) l'acide phosphorique ;
b) l'acide citrique.



Doc. 43 Simulation du titrage d'une solution d'acide phosphorique ($pK_{A1} = 2{,}1$; $pK_{A2} = 7{,}2$ et $pK_{A3} = 12{,}1$) de concentration $c = 0{,}050 \text{ mol.L}^{-1}$.

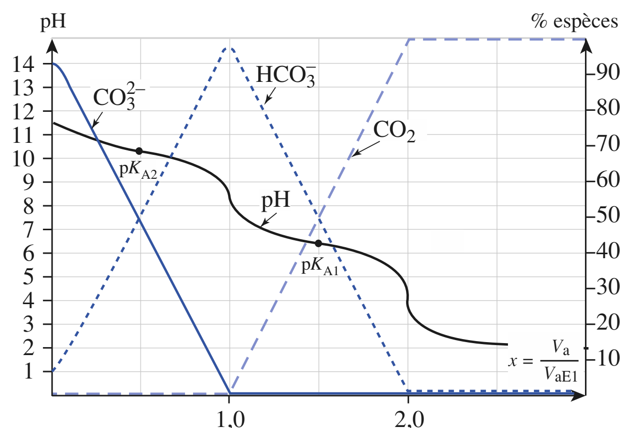


Doc. 44 Simulation du titrage d'une solution d'acide citrique de concentration $c = 0{,}050 \text{ mol.L}^{-1}$ ($pK_{A1} = 3{,}1$; $pK_{A2} = 4{,}8$ et $pK_{A3} = 6{,}4$). Les trois acidités sont voisines ; aussi H_3A, H_2A^- et HA^{2-} ne sont-ils pas dosés séparément.

5.5.3. Exemple de titrage d'une polybase

Il est également possible d'étudier le titrage des polybases ; ainsi le *document* 45 donne le tracé simulé du titrage d'une solution d'ions carbonate CO_3^{2-}.

Comme $pK_{A1} = 6{,}4$ et $pK_{A2} = 10{,}3$, les deux bases CO_3^{2-} et HCO_3^- sont titrées quasi successivement.



Doc. 45 Simulation du titrage d'une solution de carbonate de sodium de concentration $c = 0{,}050 \text{ mol.L}^{-1}$ ($pK_{A1} = 6{,}4$; $pK_{A2} = 10{,}3$). $pK_{A2} - pK_{A1} = 3{,}9$; CO_3^{2-} et HCO_3^- sont dosés séparément.


Pour s'entraîner : **ex. 22 et 32**

CQRF

Activité, quotient de réaction, constante d'équilibre, équilibre chimique, évolution d'un système

• L'activité $a(X)$ d'une espèce chimique X est une grandeur sans dimension dont l'expression dépend de la nature et de l'état de l'espèce considérée :

• pour le solvant, l'eau ici, en solution très diluée : $a(H_2O) = 1{,}00$

• pour un soluté X en solution diluée : $a(X) = [X] / c^0$

où $c^0 = 1{,}00 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[X]$ et la concentration du soluté en mol.L^{-1} ;

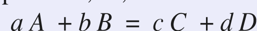
• pour un gaz X supposé parfait : $a(X) = P(X) / P^0$

où P^0 est la pression standard de référence :

$P^0 = 1{,}00 \text{ bar} = 1{,}00.10^5 \text{ Pa}$ et P la pression du gaz X exprimé dans la même unité que P^0 ;

• pour un solide X ou un liquide X seuls dans leur phase : $a(X) = 1{,}00$

• Soit un système constitué entre autres des espèces A, B, C et D et au sein duquel se déroule la réaction d'équation :


$$a\,A + b\,B = c\,C + d\,D$$

Cette réaction, *avec cette équation*, est caractérisée par son **quotient de réaction Q** défini par :

$$Q = \frac{(a(C))^c \,.\, (a(D))^d}{(a(A))^a \,.\, (a(B))^b}$$

où $a(A)$, $a(B)$, $a(C)$ et $a(D)$ sont respectivement les activités des espèces A, B, C et D.

• Tout système évolue de façon telle que le quotient de réaction Q tend vers une valeur K^0 qui ne dépend que de la température pour une réaction donnée, d'équation donnée. À l'équilibre chimique $Q_{éq} = K^0$.

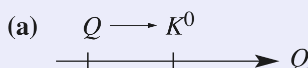
K^0 est appelée **constante thermodynamique** ou **constante d'équilibre**. Comme le quotient de réaction Q, K^0 est une grandeur sans dimension.

Si, dans l'état considéré initialement :

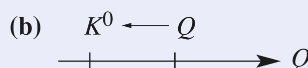
• $Q < K^0$, le système évolue dans le sens direct ou sens 1 **(a)** ;

• $Q > K^0$, le système évolue dans le sens inverse ou sens 2 **(b)** ;

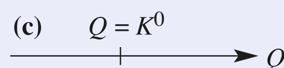
• $Q = K^0$, le système initial correspond à un état d'équilibre et il n'y a pas d'évolution **(c)**.



évolution dans le **sens 1**



évolution dans le **sens 2**



pas d'évolution du système

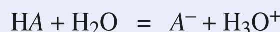
Équilibres acido-basiques

• En solution aqueuse diluée : $\text{pH} = -\log\,[H_3O^+]$ et $[H_3O^+].[HO^-] = K_e$

soit : $\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_e$ avec $\text{p}X = -\log X$

les concentrations étant exprimées en mol.L^{-1}.

• Pour tout couple acide-base (HA / A^-) l'équation de la réaction avec l'eau s'écrit :

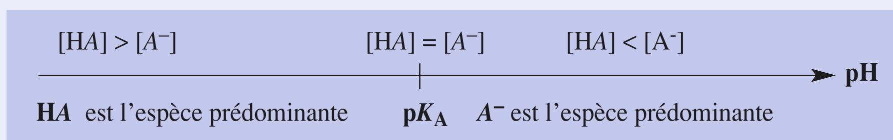


$$HA + H_2O \quad = \quad A^- + H_3O^+$$

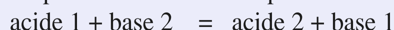
de constante K_A telle que :
$$K_A = \frac{[H_3O^+] \, . \, [A^-]}{[HA]}$$

soit :
$$pH = pK_A + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$$

d'où le diagramme de prédominance des espèces :



• Toute réaction entre un acide 1 et une base 2 correspond à un transfert de protons de l'acide 1 vers la base 2, selon la réaction d'équation :



$$\text{acide 1} + \text{base 2} \quad = \quad \text{acide 2} + \text{base 1}$$

et de constante telle que :
$$K^0 = \frac{[\text{acide 2}] \, . \, [\text{base 1}]}{[\text{acide 1}] \, . \, [\text{base 2}]} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10^{(pK_{A2} - pK_{A1})}$$

Calculs du pH d'une solution ; conséquences

• ***Approximations et méthodes***

• Dans un bilan de matière, la concentration de X peut être négligée devant celle de Y si $[X] < [Y]/10$

• Si le pH d'une solution est connu à 0,05 unité près, la précision sur la concentration en ions hydronium : $\Delta[H_3O^+] / [H_3O^+]$ n'est que de 11 % .

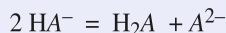
• Pour déterminer le pH d'une solution, il est commode de suivre la démarche suivante :
– écrire les équations des réactions susceptibles de se produire entre les espèces présentes dans l'eau ou entre ces espèces et l'eau ;
– rechercher parmi ces réactions la *réaction prépondérante*, c'est-à-dire celle qui a la constante thermodynamique K^0 la plus élevée ;
– calculer l'avancement volumique de cette réaction prépondérante ;
– en déduire le pH de la solution ;
– vérifier le résultat obtenu à l'aide du diagramme de prédominance.

• ***Résultats***

• pH, à 25 °C, de quelques solutions aqueuses pour des solutions de concentrations c telles que :
$$1{,}0 \, . \, 10^{-6} \text{ mol} \, . \, L^{-1} \leqslant c \leqslant 5{,}0 \, . \, 10^{-2} \text{ mol} \, . \, L^{-1}$$

	acide	**base**
fort	$pH = -\log c = pc$	$pOH = -\log c = pc$ $pH = 14 + \log c = 14 - pc$
faible	$pH = \frac{1}{2}(pK_A + pc)$ si $pK_A - pc \geqslant 2$ avec $pH \leqslant 6{,}5$	$pOH = \frac{1}{2}(pK_B + pc)$ $pH = \frac{1}{2}(pK_e + pK_A - pc)$ si $pK_B - pc \geqslant 2$ avec $pH \geqslant 7{,}5$

• pH d'une solution d'un ampholyte HA^- pour lequel la réaction d'autoprotolyse ou dismutation



$$2\,HA^- = H_2A + A^{2-}$$

est la réaction prépondérante :

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{A1} + pK_{A2})$$

• pH d'une solution d'un acide faible HA, de concentration apportée c_{HA} et de sa base conjuguée A^-, de concentration apportée c_{A^-} :

$$pH = pK_A + \log\left(\frac{c_{A^-}}{c_{HA}}\right)$$

• ***Solutions tampon***

• Une solution présente un effet tampon si son pH varie très peu :

– par addition de petites quantités d'ions hydronium ou d'ions hydroxyde apportés par des acides ou des bases forts ;

– par dilution modérée.

Une solution tampon est caractérisée par son pouvoir tampon, généralement noté β :

$$\beta = \left|\frac{dc_B}{d_{pH}}\right| = \left|\frac{dc_A}{d_{pH}}\right|$$

β s'exprime en $mol.L^{-1}$

• Une solution tampon constituée d'un acide et de sa base conjuguée a un pouvoir tampon maximum lorsque $pH = pK_A$.

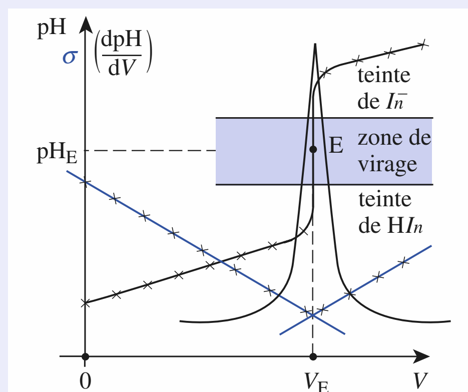
Titrages acido-basiques

• Doser une solution d'acide (ou de base) consiste à déterminer la *concentration apportée* d'acide (ou de base) dans cette solution.

L'une des méthodes consiste à réaliser le *titrage* d'un volume précis de la solution de concentration inconnue d'acide (ou de base) par une solution de base (ou d'acide), de concentration connue afin d'en déterminer *l'équivalence* c'est-à-dire l'instant où les réactifs ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques de la réaction de titrage.

La réaction acido-basique mise en jeu lors du titrage doit être *unique*, *quasi totale* et *rapide*.

• Pour repérer l'équivalence d'un dosage, on peut utiliser le virage ou changement de teinte d'un indicateur coloré acido-basique, la brusque variation du pH de la solution au voisinage de l'équivalence E ou le net changement de la conductivité σ de la solution en ce point.



Diverses méthodes utilisées en travaux pratiques pour déterminer l'équivalence d'un titrage acido-basique.

Applications directes du cours

1 Activités d'espèces chimiques

1 • Un volume $V = 500$ mL de solution aqueuse est préparé en dissolvant dans le volume suffisant d'eau :

– 150 mmol d'acide chlorhydrique HCl
– 13,5 g de chlorure de fer (III) hexahydraté $FeCl_3, 6\ H_2O$
– 20,0 g de sulfate de fer (III) $Fe_2(SO_4)_3$

Déterminer la quantité, puis la concentration et enfin l'activité de chacune des espèces ioniques présentes dans cette solution ; on admettra que chaque soluté est totalement dissocié en ions.

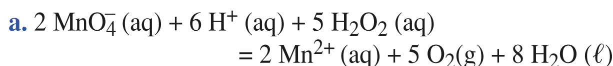
2 • Un système gazeux est constitué des gaz argon, hélium et dihydrogène.
Les pressions partielles de ces gaz valent : $P(\text{Ar}) = 120$ kPa, $P(\text{He}) = 0{,}83$ bar et $P(H_2) = 400$ mm Hg . Déterminer l'activité de chacun de ces gaz.

Donnée :

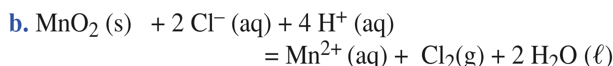
1,00 bar = $1{,}00 \,.\, 10^5$ Pa = 750 mm Hg.

2 Expressions de quotient de réaction

Soit les réactions d'équation :



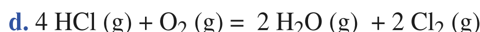
a. $2\ MnO_4^-\ (aq) + 6\ H^+\ (aq) + 5\ H_2O_2\ (aq) = 2\ Mn^{2+}\ (aq) + 5\ O_2(g) + 8\ H_2O\ (\ell)$



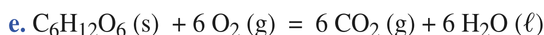
b. $MnO_2\ (s) + 2\ Cl^-\ (aq) + 4\ H^+\ (aq) = Mn^{2+}\ (aq) + Cl_2(g) + 2\ H_2O\ (\ell)$



c. $CaCO_3\ (s) = CaO\ (s) + CO_2\ (g)$



d. $4\ HCl\ (g) + O_2\ (g) = 2\ H_2O\ (g) + 2\ Cl_2\ (g)$



e. $C_6H_{12}O_6\ (s) + 6\ O_2\ (g) = 6\ CO_2\ (g) + 6\ H_2O\ (\ell)$

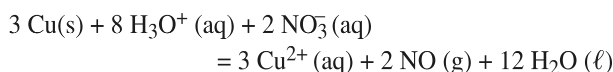


f. $Hg^{2+}\ (aq) + Hg\ (\ell) = Hg_2^{2+}\ (aq)$

Exprimer leurs quotients de réaction en fonction des activités des espèces mises en jeu, en supposant les gaz parfaits, les solutions diluées et les solides et les liquides seuls dans leurs phases.

3 Calculs de quotient de réaction

1 • Soit l'oxydation du métal cuivre par une solution d'acide nitrique, $H_3O^+ + NO_3^-$, selon la réaction d'équation :



$3\ Cu(s) + 8\ H_3O^+\ (aq) + 2\ NO_3^-\ (aq) = 3\ Cu^{2+}\ (aq) + 2\ NO\ (g) + 12\ H_2O\ (\ell)$

À un instant donné : $[H_3O^+] = 0{,}020\ \text{mol.L}^{-1}$;
$[Cu^{2+}] = 0{,}030\ \text{mol.L}^{-1}$; $[NO_3^-] = 0{,}080\ \text{mol.L}^{-1}$;
$P(\text{NO}) = 15$ kPa.

a. Exprimer le quotient de réaction de cette réaction en supposant le gaz parfait, la solution diluée et le solide seul dans sa phase.
b. Déterminer l'activité de chacun des constituants du système.
c. En déduire la valeur du quotient de réaction à cet instant.

2 • L'acidification d'une solution d'eau de Javel (mélange équimolaire de chlorure de sodium, $Na^+ + Cl^-$, et d'hypochlorite de sodium, $Na^+ + ClO^-$) par une solution d'acide chlorhydrique, $H_3O^+ + Cl^-$, produit un dégagement de dichlore selon la réaction d'équation :



$2\ H_3O^+\ (aq) + Cl^-\ (aq) + ClO^-\ (aq) = Cl_2\ (g) + 3\ H_2O\ (\ell)$

À un instant donné : $[H_3O^+] = 0{,}040\ \text{mol.L}^{-1}$;
$[ClO^-] = 0{,}020\ \text{mol.L}^{-1}$; $[Cl^-] = 0{,}120\ \text{mol.L}^{-1}$;
$[Na^+] = 0{,}100\ \text{mol.L}^{-1}$; $P(Cl_2) = 125$ mm Hg.

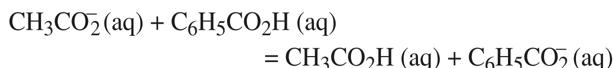
a. Exprimer le quotient de réaction de cette réaction en supposant le gaz parfait et la solution diluée.
b. Déterminer l'activité de chacun des constituants du système.
c. En déduire la valeur du quotient de réaction à cet instant.

Donnée :

1,00 bar = $1{,}00 \,.\, 10^5$ Pa = 750 mm Hg.

4 Évolution d'un système

Un mélange d'acide acétique CH_3CO_2H, d'acide benzoïque $C_6H_5CO_2H$, d'ions acétate $CH_3CO_2^-$ et d'ions benzoate $C_6H_5CO_2^-$ est susceptible d'évoluer suivant la réaction d'équation :



$CH_3CO_2^-(aq) + C_6H_5CO_2H\ (aq) = CH_3CO_2H\ (aq) + C_6H_5CO_2^-\ (aq)$

et de constante, à 25 °C, $K^0 = 3{,}20$.

On mélange quatre solutions de même volume $V_0 = 25{,}0$ mL d'acétate de sodium, de benzoate de sodium, d'acide benzoïque et d'acide acétique chacune à $C_0 = 1{,}2 \,.\, 10^{-2}\ \text{mol.L}^{-1}$.

1 • Rappeler le critère d'évolution d'un système chimique.

2 • Déterminer dans quel sens évolue le système ainsi réalisé. **SOS**

3 • Déterminer l'avancement volumique de la réaction à l'équilibre.

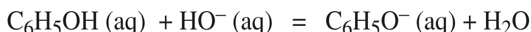
4 • Cette réaction peut-elle être considérée comme totale ?

5 • Reprendre l'exercice dans l'hypothèse nouvelle où, avant mélange, les solutions d'acétate de sodium et d'acide benzoïque sont à $C_1 = 2{,}5 \,.\, 10^{-3}\ \text{mol.L}^{-1}$ et celle de benzoate de sodium et d'acide acétique à $C_2 = 5{,}0 . 10^{-3}\ \text{mol.L}^{-1}$. **SOS**

SOS : *Ne pas oublier la dilution lors du mélange des quatre solutions.*

5 Réaction totale ?

1 • On mélange un volume $V_1 = 20{,}0$ mL de solution de phénol C_6H_5OH à $C_1 = 0{,}0200$ mol.L^{-1} et un volume $V_2 = 20{,}0$ mL de solution d'hydroxyde de sodium, $Na^+ + HO^-$, à $C_2 = 0{,}0800$ mol.L^{-1}.
Il se produit une réaction d'équation :



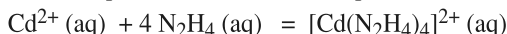
$$C_6H_5OH\,(aq) + HO^-\,(aq) = C_6H_5O^-\,(aq) + H_2O$$

de constante $K^0 = 1{,}00 \cdot 10^4$.

a. Déterminer l'avancement volumique à l'équilibre

b. Calculer le taux de transformation du réactif limitant ; conclure.

2 • On mélange un volume $V_1 = 20{,}0$ mL de solution de nitrate de cadmium, $Cd^{2+} + 2\ NO_3^-$, de concentration $C_1 = 0{,}0200$ mol.L^{-1} et un volume $V_2 = 20{,}0$ mL de solution d'hydrazine N_2H_4 de concentration $C_2 = 0,\ 0800$ mol.L^{-1}. Il se produit une réaction d'équation :



$$Cd^{2+}\,(aq) + 4\ N_2H_4\,(aq) = [Cd(N_2H_4)_4]^{2+}\,(aq)$$

de constante $K^0 = \beta_4 = 1{,}00 \cdot 10^4$.

a. Déterminer l'avancement volumique à l'équilibre

b. Calculer le taux de transformation du réactif limitant ; conclure.

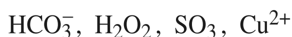
3 • Commenter l'énoncé suivant : « *Une réaction dont la constante thermodynamique est supérieure à* 10^4 *peut être considérée comme totale.* »

6 Couples acide-base

1 • Justifier le caractère acide des espèces suivantes :



$HCOOH$, NH_4^+, C_6H_5OH,



HCO_3^-, H_2O_2, SO_3, Cu^{2+}

Écrire la formule des couples correspondants et le schéma formel de transfert de protons.

2 • Justifier le caractère basique des espèces suivantes :



CH_3NH_2, CH_3COO^-,



CH_3O^-, $C_2O_4^{2-}$, NH_2OH

Écrire la formule des couples correspondants et le schéma formel de transfert de protons.

7 Diagramme de prédominance

L'acide malonique ou acide propanedioïque de formule $HO_2C-CH_2-CO_2H$ est un diacide caractérisé par les constantes d'acidité successives $pK_{A1} = 2{,}85$ et $pK_{A2} = 5{,}80$. Il sera noté H_2A par la suite.

1 • Écrire les équations des réactions de H_2A et HA^- avec l'eau ; en déduire l'expression de K_{A1} et K_{A2}, puis le diagramme de prédominance des espèces. **SOS**

2 • Déterminer l'espèce majoritaire dans les trois solutions suivantes S_1, S_2 et S_3 caractérisées par :

a. $pH(S_1) = 3{,}20$;

b. $[H_3O^+]_{S_2} = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ mol.L^{-1} ;

c. $[HO^-]_{S_3} = 5{,}2 \cdot 10^{-10}$ mol.L^{-1}.

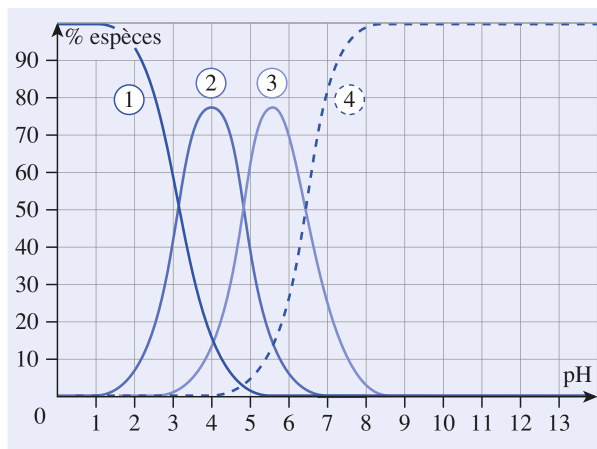
3 • Déterminer la composition, en pourcentage des concentrations, de la solution S_2. **SOS**

SOS : 1 • *K_{A1} est la constante d'acidité du couple* H_2A / HA^- et K_{A2} celle du couple HA^- / A^{2-}.

3 • *Écrire que la somme des pourcentages des concentrations de* H_2A, HA^- *et* A^{2-} *fait 100 % et utiliser l'expression de* K_{A1} *et de* K_{A2}.

8 Diagramme de distribution de l'acide citrique

L'acide citrique de formule $C_6H_8O_7$ est un triacide noté H_3A. Le *document* ci-dessous donne son diagramme de distribution en fonction du pH. Les courbes tracées représentent le pourcentage de chacune des espèces contenant « A » lorsque le pH varie.



1 • Identifier l'espèce correspondant à chacune des courbes.

2 • En déduire les constantes pK_{Ai} et K_{Ai} relatives aux trois couples mis en jeu.

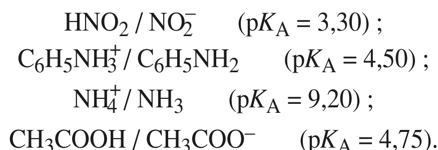
3 • 250,0 mL de solution ont été préparés en dissolvant 1,05 g d'acide citrique monohydraté $C_6H_8O_7$, H_2O.

a. Calculer la concentration c de la solution.

b. Déterminer, à partir de c et du diagramme de distribution, la composition du mélange à $pH = 4{,}5$.

9 Réactions acido-basiques

On considère les couples :



HNO_2 / NO_2^- ($pK_A = 3{,}30$) ;

$C_6H_5NH_3^+ / C_6H_5NH_2$ ($pK_A = 4{,}50$) ;

NH_4^+ / NH_3 ($pK_A = 9{,}20$) ;

CH_3COOH / CH_3COO^- ($pK_A = 4{,}75$).

1 • Tracer un diagramme de prédominance vertical de ces huit espèces.

2 • Écrire les équations des réactions :

a. de l'acide acétique CH_3COOH avec l'aniline $C_6H_5NH_2$;

b. de l'ion nitrite NO_2^- avec l'ion ammonium NH_4^+ ;

c. de l'aniline avec l'ion ammonium.

3 • Déterminer les constantes d'équilibre associées à ces équations.

10 pH de solutions d'acide nitrique

L'acide nitrique HNO_3 est un acide fort en solution aqueuse.

1 • Rappeler la définition usuelle d'un acide fort en solution aqueuse.

2 • Déterminer le pH d'une solution d'acide nitrique de concentration $c = 4{,}0 \,.\, 10^{-3}$ mol . L^{-1}.

3 • On dispose d'une solution commerciale d'acide nitrique de densité par rapport à l'eau $d = 1{,}38$ et contenant $P = 62$ % en masse d'acide nitrique HNO_3 . On introduit 10,0 mL de cette solution dans une fiole jaugée de volume $V = 250$ mL et on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge ; soit S la solution préparée. On dilue cent fois la solution S , soit S' la solution diluée.

a. Calculer la concentration de la solution S.

b. En déduire la concentration et le pH de S'.

c. Peut-on calculer le pH de S à l'aide des formules usuelles ? **SOS**

Donnée :

Masse volumique de l'eau : 1,00 g . cm^{-3}.

SOS : *Revoir les définitions du* pH *d'une solution et de l'activité d'un soluté.*

11 pH de solutions d'hydroxyde de sodium

L'hydroxyde de potassium KOH est une base forte en solution aqueuse.

1 • Rappeler la définition usuelle d'une base forte en solution aqueuse.

2 • Déterminer le pH d'une solution d'hydroxyde de sodium ou *potasse* de concentration $c = 4{,}0 \,.\, 10^{-3}$ mol . L^{-1} à 25 °C.

3 • On prépare une solution S d'hydroxyde de potassium en dissolvant une masse $m = 2{,}50$ g de ce solide dans une fiole jaugée de volume $V = 100$ mL et on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge ; on dilue 200 fois la solution S, soit S' la solution diluée.

a. Calculer la concentration de la solution S.

b. En déduire la concentration et le pH de S' à 25 °C.

c. Pourquoi, lorsque l'on calcule le pH d'une solution de base forte, doit-on préciser la température alors ce n'est pas nécessaire lorsqu'il s'agit d'un acide fort ? **SOS**

SOS : *Revoir la définition des constantes d'acidité des couples de l'eau* (*cf.* § 3.2.).

12 pH et coefficient de dissociation d'un acide faible

1 • Calculer le pH d'une solution d'acide nitreux HNO_2 de concentration C, dans les trois cas suivants :

$C_1 = 0{,}10$ mol . L^{-1} ;

$C_2 = 1{,}0 \,.\, 10^{-2}$ mol . L^{-1} ;

$C_3 = 1{,}0 \,.\, 10^{-5}$ mol . L^{-1} .

2 • Calculer, pour chaque concentration, le coefficient de dissociation α de l'acide nitreux ou taux d'avancement de la réaction de l'acide nitreux avec l'eau. Conclure.

Donnée : pK_A (HNO_2 / NO_2^-) = 3,2 .

13 pH et coefficient de protonation d'une base faible

1 • Calculer le pH d'une solution de diméthylamine $(CH_3)_2NH$ de concentration C, dans les trois cas suivants :

$C_1 = 0{,}10$ mol . L^{-1} ;

$C_2 = 1{,}0 \,.\, 10^{-2}$ mol . L^{-1} ;

$C_3 = 1{,}0 \,.\, 10^{-5}$ mol . L^{-1} .

2 • Calculer, pour chaque concentration, le coefficient de protonation β de la diméthylamine ou taux d'avancement de la réaction de la diméthylamine avec l'eau. Conclure.

Donnée : pK_A ($(CH_3)_2NH_2^+ / (CH_3)_2NH$) = 11,0 .

14 Conductivité et pH

Une solution aqueuse d'ammoniac NH_3 de concentration $c = 6{,}00 \,.\, 10^{-5}$ mol . L^{-1} a une conductivité :

$$\sigma = 6{,}97 \,.\, 10^{-4} \text{ S . m}^{-1}$$

1 • Exprimer la conductivité σ de la solution en fonction des concentrations et des conductivités molaires ioniques limites. **SOS**

2 • Déterminer :

a. le coefficient d'ionisation α (ou taux d'avancement τ de la réaction de l'ammoniac avec l'eau) de l'ammoniac ;

b. le pH de la solution et le pK_A du couple.

Données : Conductivités molaires ioniques limites à 25 °C en $mS.m^2.mol^{-1}$:

$\lambda^0(H_3O^+) = 35{,}0$; $\lambda^0(HO^-) = 19{,}9$; $\lambda^0(NH_4^+) = 7{,}4$.

SOS : *Prendre garde aux unités.*

15 pH de solutions d'ions métalliques

Déterminer le pH de solutions à $1{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1} de :

a. Nitrate de cuivre (II) ; pK_A (Cu^{2+} / $[Cu(OH)]^+$) = 7,0 .

b. Chlorure d'aluminium ; pK_A (Al^{3+} / $[Al(OH)]^{2+}$) = 4,95 .

c. Nitrate de zinc ; pK_A (Zn^{2+} / $[Zn(OH)]^+$) = 9,6 .

d. Chlorure de fer (II) ; pK_A (Fe^{2+} / $[Fe(OH)]^+$) = 8,45 .

e. Chlorure de fer (III) ; pK_A (Fe^{3+} / $[Fe(OH)]^{2+}$) = 2,15 .

f. Chlorure de sodium.

16 pH d'ampholytes

1 • Déterminer le pH d'une solution d'hydrogénosulfite de sodium, $Na^+ + HSO_3^-$, de concentration c = 25 mmol.L^{-1}.

2 • On prépare une solution S en mélangeant un volume V_1 = 50,0 mL de solution de carbonate de sodium, $2\,Na^+ + CO_3^{2-}$, de concentration $C_1 = 2{,}0.10^{-3}$ mol.L^{-1} et un volume V_2 = 100 mL de solution de dioxyde de carbone CO_2 de concentration $C_2 = 1{,}0.10^{-3}$ mol.L^{-1}.

a. Écrire l'équation de la réaction qui se produit lors du mélange.

b. En déduire le pH de S.

Données :

pK_A(SO_2(aq)/HSO_3^-) = pK_{A1} = 2,0 ;

pK_A(HSO_3^-/SO_3^{2-}) = pK_{A2} = 7,6 ;

pK_A(CO_2(aq)/HCO_3^-) = pK'_{A1} = 6,4 ;

pK_A(HCO_3^-/CO_3^{2-}) = pK'_{A2} = 10,3.

17 Préparation d'une solution tampon

1 • Quels volumes de solutions de chlorure de méthylammonium, $CH_3NH_3^+ + Cl^-$, de concentration :

$$C_1 = 5{,}00.10^{-2}\ \text{mol.L}^{-1}$$

et de méthylamine CH_3NH_2 de concentration :

$$C_2 = 3{,}00.10^{-2}\ \text{mol.L}^{-1}$$

faut-il mélanger pour préparer un litre de solution S de pH = 9,8 ?

2 • Calculer le pouvoir tampon de S.

Donnée : pK_A($CH_3NH_3^+$ / CH_3NH_2) = 10,7 .

18 pH de polyacides

Calculer le pH d'une solution d'acide sélénieux H_2SeO_3 de concentration C, dans les trois cas suivants :

$C_1 = 0{,}10$ mol.L^{-1} ;

$C_2 = 1{,}0.10^{-3}$ mol.L^{-1} ;

$C_3 = 1{,}0.10^{-5}$ mol.L^{-1} .

Pour l'acide sélénieux : pK_{A1} = 2,6 et pK_{A2} = 8,3 .

19 pH d'un mélange

Quel volume V_1 d'acide faible HA faut-il ajouter à un volume V_2 = 0,100 L de base BOH pour obtenir une solution de pH = 8,9 ? Les deux solutions ont la même concentration C = 0,100 mol.L^{-1}. **SOS**

Données : pK_A(HA / A^-) = 4,7 ; pK_A(BOH_2^+ / BOH) = 8,6.

SOS : *Exploiter les diagrammes de prédominance des deux couples et la réaction prépondérante.*

20 pH de solutions de sel

1 • Déterminer le pH d'une solution d'hydrogénophosphate de sodium et d'ammonium $NaNH_4HPO_4$ de concentration $c = 1{,}00.10^{-2}$ mol.L^{-1}. **SOS**

2 • Même question pour une solution de phosphate d'ammonium $(NH_4)_3PO_4$ de concentration :

$$c = 1{,}00.10^{-2}\ \text{mol.L}^{-1}.$$ **SOS**

SOS : *Identifier les couples acide-base susceptibles d'interagir, en déduire la réaction prépondérante, puis le* pH.

Données : pK_A(NH_4^+ / NH_3) = 9,2 ;

pK_A successifs de l'acide phosphorique H_3PO_4 :

pK_{A1} = 2,1 ; pK_{A2} = 7,2 ; pK_{A3} = 12,0.

21 Titrage d'une monobase faible

On dose V_1 = 20,0 mL d'une solution de méthylamine de concentration C_1 = 0,100 mol.L^{-1} par une solution d'acide chlorhydrique à C_2 = 0,200 mol.L^{-1} .

1 • Déterminer le volume V_{2E} d'acide versé à l'équivalence.

2 • Calculer le pH de la solution pour $V_2 = 0$ et $V_2 = V_{2E}$.

3 • En notant $x = V_2 / V_{2E}$, donner les expressions $pH = f(x)$ pour $0 < x < 1$ et $1 < x < 1{,}5$.

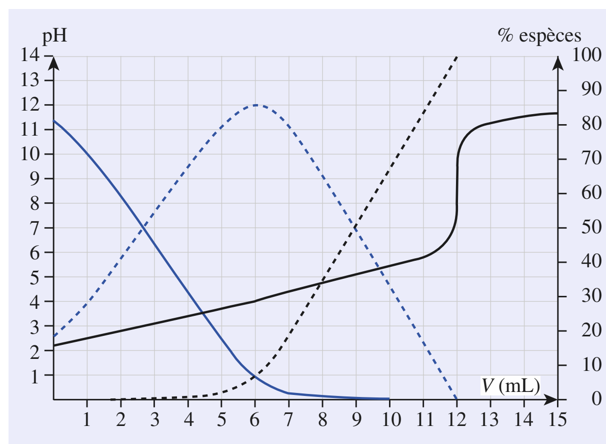
4 • Tracer $pH = f(x)$ pour $0 < x < 1{,}5$.

5 • Calculer le pouvoir tampon de la solution pour $x = 0{,}40$; $x = 0{,}50$ et $x = 0{,}60$. Conclure.

Donnée : $pK_A\ (CH_3NH_3^+ / CH_3NH_2) = 10{,}70$.

22 Simulation du titrage de l'acide orthophtalique

L'acide orthophtalique $C_8H_6O_4$ est un diacide noté H_2A par la suite. On dose, par de la soude à 0,050 mol.L^{-1} , 10,0 mL d'une solution de ce diacide. La simulation de ce titrage par le logiciel *Simultit* donne les graphes ci-après :



1 • Déterminer les volumes aux équivalences ; en déduire la concentration initiale de la solution dosée.

2 • Déterminer les pK_A de l'acide orthophtalique.

3 • Retrouver par le calcul les pH initiaux et obtenus pour $V_{\text{soude versée}} = 12$ mL .

4 • Justifier le pH lu sur le graphe pour $V = 6$ mL .

Utilisation des acquis

23 pH de l'eau de chaux

L'*eau de chaux* est une solution aqueuse d'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$; la solubilité s de cette base forte dans l'eau vaut à 25 °C, $s = 1{,}55$ g.L^{-1}.

1 • Déterminer le pH d'une solution saturée d'eau de chaux.

2 • Une solution d'hydroxyde de calcium a un pH = 11,2 ; en déduire la concentration des espèces en solution.

24 pH d'une solution de dichromate de potassium

Le couple dichromate / chromate : $Cr_2O_7^{2-} / CrO_4^{2-}$ est un couple acide-base.

1 • Montrer que l'ion dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ se comporte comme un diacide.

2 • Déterminer le pH d'une solution de dichromate de potassium de concentration $c = 3{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol.L^{-1} sachant que la constante d'équilibre de la réaction de l'ion dichromate avec l'eau vaut $K = 4{,}0 \cdot 10^{-15}$ lorsque l'équation associée est écrite avec un nombre stœchiométrique égale à l'unité pour $Cr_2O_7^{2-}$.

3 • Quelle valeur attribuer à la constante d'acidité du couple $Cr_2O_7^{2-} / CrO_4^{2-}$? **SOS**

SOS : *Une constante d'acidité est définie pour l'échange d'un proton entre l'acide et la base conjuguée.*

25 pH d'un mélange

1,00 L de solution a été préparé en dissolvant dans l'eau une quantité n_1 d'acide fluorhydrique HF et une quantité n_2 d'acétate de sodium CH_3COONa .

1 • Indiquer la réaction prépondérante qui se produit. Déterminer sa constante.

2 • Calculer le pH de la solution dans les trois cas suivants :

a. $n_1 = 0{,}20$ mol et $n_2 = 0{,}40$ mol ;

b. $n_1 = 0{,}30$ mol et $n_2 = 0{,}30$ mol ;

c. $n_1 = 0{,}40$ mol et $n_2 = 0{,}20$ mol .

Données :

$pK_A\ (CH_3COOH / CH_3COO^-) = 4{,}75$;

$pK_A\ (HF / F^-) = 3{,}20$.

26 Solution tampon

On mélange un volume $V_1 = 20{,}0$ mL d'acide phosphorique de concentration $C_1 = 0{,}100$ mol.L^{-1} et un volume $V_2 = 6{,}4$ mL d'hydroxyde de sodium de concentration $C_2 = 0{,}500$ mol.L^{-1}.

1 • Déterminer le pH de la solution ainsi préparée. **SOS**

2 • En déduire son pouvoir tampon β.

3 • On ajoute à cette solution et sans dilution de l'hydroxyde de sodium solide de telle façon que la concentration des ions sodium varie de $\Delta[Na^+] = 1{,}2 \cdot 10^{-2}$ mol.L^{-1} ; déterminer le nouveau pH de la solution. **SOS**

SOS : 1 • *Déterminer les quantités de chacun des réactifs, en déduire les réactions successives qui se produisent alors, faire des tableaux d'avancement et conclure.*

3 • *Utiliser la valeur du pouvoir tampon β.*

Données :

pK_A successifs de l'acide phosphorique H_3PO_4 :
$pK_{A1} = 2,1$; $pK_{A2} = 7,2$; $pK_{A3} = 12,0$.

27 Dosage d'une solution de dioxyde de soufre

On réalise le dosage d'une solution aqueuse de dioxyde de soufre que l'on notera H_2SO_3 pour simplifier. 10,0 mL de solution sont dosés, en présence de phénolphtaléine, par de la soude à $1,0 \, . \, 10^{-2}$ mol . L^{-1} ; le volume de soude versé lors du virage de l'indicateur coloré vaut 20,0 mL.

1 • Déterminer la concentration de la solution dosée et son pH initial. **SOS**

2 • Calculer le pH de la solution pour $V_{\text{versé}} = 10$; 15 ; 20 et 25 mL. Tracer le graphe $pH = f(V)$.

Données :

Pour H_2SO_3 : $pK_{A1} = 2,2$; $pK_{A2} = 7,6$.

SOS : *Voir le tableau du document 29 et utiliser le diagramme de prédominance de* H_2SO_3 .

28 Tampon au borax

Le borax $Na_2B_4O_7$ dissous dans l'eau se dissocie en Na^+ , BO_2^- et HBO_2 . Le pK_A du couple HBO_2 / BO_2^- est 9,20 .

1 • Écrire l'équation de l'action de l'eau sur le borax.

2 • Calculer le pH d'une solution obtenue par dissolution de 0,010 mol de borax dans 1,00 L d'eau.

3 • Calculer le pH des solutions obtenues par ajout à 100 mL de la solution précédente de :

a. 0,20 mL de soude à 1,00 mol . L^{-1} ;

b. 0,10 mL d'acide chlorhydrique à 1,00 mol . L^{-1} .

c. Conclure.

29 *Étude d'un acide a-aminé : la glycine

À $pH = 6$, la glycine est en solution aqueuse principalement sous forme d'amphion $H_3N^+-CH_2-COO^-$

1 • a. Écrire l'équation de la réaction qui se produit entre l'acide RCO_2H (couple RCO_2H/RCO_2^-) et la base $R'-NH_2$ (couple $R'-NH_3^+/R'-NH_2$).

b. En déduire pourquoi la glycine de formule $H_2NCH_2CO_2H$ à l'état solide se trouve en solution aqueuse sous forme de zwitterion ou amphion $H_3N^+-CH_2-CO_2^-$, qu'on note $HA^{\pm}$.

2 • Écrire les équilibres acido-basiques de la glycine dans l'eau et attribuer les pK_A : $pK_{A1} = 2,34$ et $pK_{A2} = 9,60$.

3 • On dissout 1,50 g de glycine dans 100,0 mL d'eau : solution *A*. Écrire la(les) forme(s) prédominante(s) de la glycine dans cette solution.
Calculer le pH de la solution *A*.

4 • On dissout 2,23 g de chlorhydrate de glycine $HOOC-CH_2-NH_3^+$ Cl^- dans 100,0 mL d'eau : on obtient ainsi la solution *B*.
Calculer le pH de cette solution.

5 • On mélange les deux solutions précédentes *A* et *B* pour obtenir la solution *C*.
Calculer le pH de *C*.

6 • Dans la solution *C*, on introduit, sans variation de volume, $5 \, . \, 10^{-3}$ mol d'ions H_3O^+ .
Calculer le nouveau pH après cet ajout. Commenter ce résultat et calculer le pouvoir tampon de la solution *C*.

7 • À la solution *C* de la question **5**), on ajoute 4,0 mL de soude à 10,0 mol . L^{-1} pour obtenir la solution *D*.

a. Écrire la(les) forme(s) prédominante(s) de la glycine dans la solution *D* ; calculer le pH de cette solution.

b. Cette solution présente-t-elle les propriétés d'une solution tampon ? Si oui, calculer son pouvoir tampon.

8 • Déterminer le volume de soude à 10,0 mol . L^{-1} à ajouter à la solution *A* pour atteindre le point d'équivalence. Calculer le pH de la solution finale.

30 *Méthode de Gran

On réalise le dosage d'une solution d'acide faible H*A* de concentration C_a par de la soude de concentration C_b . Pour cela, on verse *V* mL de soude dans V_0 mL de solution d'acide. On ne néglige pas la dilution. On se limite à la partie du dosage avant l'équivalence qui est obtenue pour un volume V_E mL de soude.

1 • Établir, en précisant les approximations faites, la relation $h \, . \, V = K_A \, . \, (V_E - V)$.

2 • Proposer une représentation graphique permettant de déterminer V_E et K_A.

3 • On dose 50 mL d'acide acétique par de la soude de concentration $C_b = 1,0 \, . \, 10^{-2}$ mol . L^{-1} ; on obtient :

V(mL)	3	9	11	15	19	23	27
pH	3,95	4,49	4,63	4,92	5,26	5,87	10,22

a. Déterminer graphiquement le volume à l'équivalence V_E.

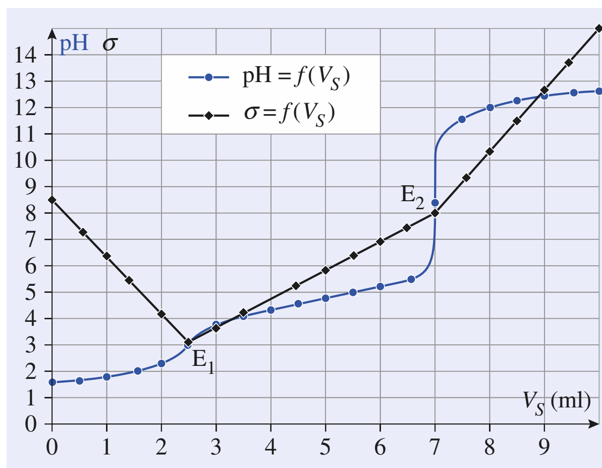
b. En déduire la concentration de l'acide acétique C_a.

c. Calculer la constante d'acidité K_A de l'acide acétique.

Exercices en relation avec les travaux pratiques

31 Dosage d'un mélange d'acides

Les graphes ci-dessous donnent, à 25 °C, l'évolution du pH et de la conductivité σ d'un volume $V_0 = 50{,}0$ mL d'un mélange d'acide chlorhydrique, $H_3O^+ + Cl^-$, de concentration C_1 et d'acide acétique CH_3-CO_2H de concentration C_2 lors du dosage de ce mélange par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_s = 0{,}50$ mol.L^{-1}.



1 • Rappeler, en la justifiant, l'allure du graphe $\sigma = f(V_s)$ obtenu lors du dosage :

a. d'une solution d'acide chlorhydrique HCl par une solution concentrée de soude.

b. d'une solution d'acide acétique CH_3CO_2H par une solution concentrée de soude.

2 • Justifier alors l'allure du graphe $\sigma = f(V_s)$ obtenu lors du dosage du mélange en précisant pour chacune des portions de droite l'origine de la variation de la conductivité.

3 • Déterminer les concentrations C_1 et C_2.

4 • En utilisant, si nécessaire, un tableau d'avancement, déterminer la composition de la solution pour :
$V_s = (V_{E1} + V_{E2}) / 2$. En déduire la constante d'acidité du couple $CH_3-CO_2H / CH_3-CO_2^-$.

5 • Quelles sont les espèces présentes au point E_2 ? Justifier alors que pH_{E2} soit supérieur à 7,0.

Données :
Conductivités molaires limites ioniques λ^0 à 25 °C en mS.m^2.mol^{-1} :
H_3O^+ : 35,0 ; HO^- : 19,9 ; $CH_3-CO_2^-$: 4,1 ; Cl^- : 7,6 ; Na^+ : 5,0.

32 Titrage d'un mélange avec indicateurs colorés

Une solution aqueuse commerciale d'aniline a une densité par rapport à l'eau $d = 1{,}18$ et contient 24 % en masse d'aniline $C_6H_5-NH_2$.

On souhaite préparer un volume $V = 100$ mL de solution S d'aniline de concentration $c = 0{,}100$ mol.L^{-1}.

1 • Quel volume V_1 de solution commerciale faut-il utiliser pour cela ?

2 • Pour vérifier la concentration de la solution S ainsi préparée, on en prélève un volume $V_2 = 10{,}0$ mL et on ajoute un excès d'une solution d'acide chlorhydrique. La solution alors obtenue est titrée par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c_b = 7{,}5 \cdot 10^{-2}$ mol.L^{-1} en présence d'hélianthine et de phénolphtaléine comme indicateurs colorés.
L'hélianthine vire pour un volume de base ajoutée $V_{b1} = 4{,}8$ mL et la phénolphtaléine pour un volume de base ajoutée $V_{b2} = 18{,}3$ mL.

a. Pourquoi ne dose-t-on pas directement la solution S par une solution titrée d'acide chlorhydrique ? **SOS**

b. Écrire l'équation de la réaction qui se produit lors de l'ajout de la solution d'acide chlorhydrique au prélèvement.
Calculer sa constante d'équilibre.

c. Pourquoi observe-t-on les deux virages à des volumes séparés ? Écrire l'équation de chacune des réactions qui se déroulent entre $V_b = 0$ et $V_b = V_{b1}$, puis entre $V_b = V_{b1}$ et $V_b = V_{b2}$. Calculer leur constante d'équilibre.

d. En déduire la concentration de la solution S et conclure.

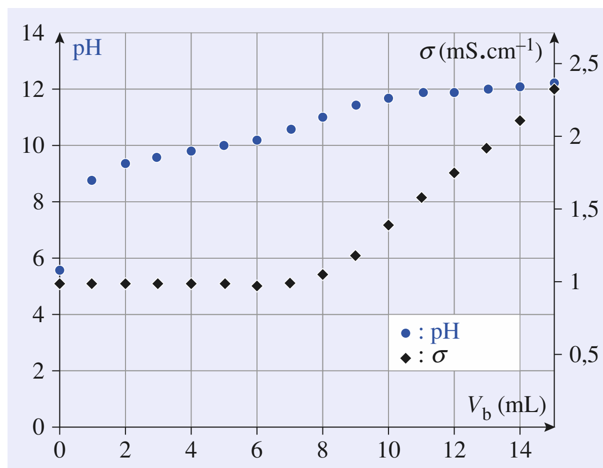
Données :
$pK_A(C_6H_5-NH_3^+ / C_6H_5-NH_2) = 4{,}7$;
zone de virage : de l'hélianthine : 3,1 – 4,4 ;
de la phénolphtaléine : 8,2 – 10.

SOS : *Tracer l'allure de la courbe du titrage de l'aniline par une solution d'acide chlorhydrique en utilisant le* pK_A *du couple* $C_6H_5-NH_3^+ / C_6H_5-NH_2$.

33 Dosage de l'ammoniac

Les ammonitrates sont des engrais ; ils sont obtenus par fixation du nitrate d'ammonium NH_4NO_3 sur un support inerte et se présentent sous forme de granulats existant à différentes teneurs de l'ordre de 20 à 34,5 % en élément azote. Pour doser une engrais commercial, on prépare un litre d'une solution notée A, contenant 6,35 g d'ammonitrate commercial.
Le dosage des ions ammonium de la solution A par une solution titrée d'hydroxyde de sodium (solution B) de concen-

tration exacte égale à 0,096 mol.L^{-1} est suivi par pH-métrie et par conductimétrie.



1 • Quelles électrodes sont nécessaires à la mesure du pH d'une solution aqueuse ?

2 • Faire un schéma clair d'une cellule de conductimétrie. Préciser la grandeur mesurée grâce à cette cellule.
En quoi consiste l'étalonnage d'un conductimètre ? Est-il utile d'étalonner le conductimètre pour réaliser un dosage conductimétrique ?

3 • Écrire l'équation de la réaction entre les ions hydroxyde et les ions ammonium.

4 • Dans un bécher, sont placés :
– les électrodes du pH-mètre ;
– la cellule de conductimétrie ;
– 10 mL de solution *A* ;
– 90 mL d'eau distillée.

Un volume V_b de la solution *B* de soude est versé avec une burette graduée et la mesure simultanée de la valeur du pH et de la valeur de la conductivité (en mS.cm^{-1}) de la solution est effectuée pour chaque ajout de soude. Les résultats obtenus ont été reportés sur le graphe ci-dessus.

a. Pourquoi un grand volume d'eau distillée est-il initialement ajouté dans le bécher ? Quelles autres méthodes pourrait-on utiliser ?

b. Justifier l'allure de la courbe de conductimétrie et exprimer les coefficients directeurs des segments de droite en fonction des conductivités molaires ioniques à dilution infinie λ^0.

c. À partir des courbes, déterminer le volume équivalent de la solution *B*. Quelle méthode vous semble la plus judicieuse ? Justifier votre réponse.

d. Donner la concentration des ions ammonium de la solution *A* en mol.L^{-1} et justifier la valeur du pH initial $pH_i = 5{,}6$ pour $V_b = 0$ mL. **SOS**

e. Donner le pourcentage du produit commercial en ions ammonium, en nitrate d'ammonium, puis en élément azote ou azote total.

Données :
Conductivités molaires ioniques limites à 25 °C en mS.m^2.mol^{-1} :
$\lambda^0(HO^-) = 19{,}9$;
$\lambda^0(Na^+) = 5{,}0$;
$\lambda^0(NH_4^+) = 7{,}3$;
$\lambda^0(NO_3^-) = 7{,}1$.

SOS : *Déterminer* $pK_A(NH_4^+/NH_3)$ *à l'aide de l'une des courbes.*

17 Équilibres de complexation

OBJECTIFS

- Savoir définir et caractériser un complexe.
- Connaître les constantes associées à la formation d'un complexe en solution aqueuse et savoir en déduire un diagramme de prédominance des espèces.
- Savoir déterminer la composition d'une solution contenant des complexes.
- Savoir utiliser des diagrammes de simulation d'expériences pour interpréter des résultats expérimentaux.
- Savoir réaliser et interpréter un titrage complexométrique.

PRÉREQUIS

- Définition de l'activité d'une espèce, du quotient de réaction Q, et de l'expression de la constante thermodynamique K^0 (*cf.* chap. 16).

INTRODUCTION

Le transport du dioxygène dans l'organisme, la synthèse chlorophyllienne, l'élimination par certaines lessives des ions calcium présents dans l'eau, la synthèse catalytique de l'éthanal à partir de l'éthylène sont autant d'exemples de réactions dans lesquelles interviennent des complexes.

Dans ce chapitre, après avoir défini ce qu'est un complexe et précisé ses caractéristiques structurales et thermodynamiques, nous nous intéresserons plus particulièrement :

– à l'analyse, à partir d'exemples simples, de la composition d'une solution contenant des ions complexes ;

– à la stabilité d'un ion complexe ;

– à l'étude de quelques titrages complexométriques.

Comme pour les équilibres acido-basiques, l'étude des phénomènes sera privilégiée et les calculs limités à l'essentiel.

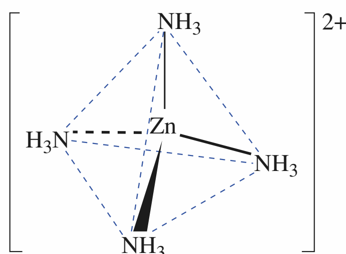
Dans ce chapitre, sauf indications contraires (cf. § 3.3.), seules les réactions de complexation seront prises en compte.

La formule d'un complexe se note entre crochets, la charge éventuelle se plaçant à l'extérieur :



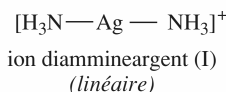
$[Cu(H_2O)_6]^{2+}$; $[FeF_3]$; $[Fe(CN)_6]^{4-}$

Zn a pour numéro atomique $Z = 30$; Zn^{2+} a 28 électrons.
Le krypton, gaz noble qui suit le zinc a 36 électrons. Zn^{2+} peut donc capter 4 doublets d'électrons ; ainsi avec l'ammoniac NH_3, ligand monodentate, il se forme l'ion $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$.



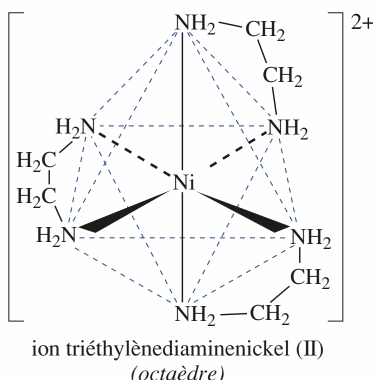
ion tétraamminezinc(II)
(tétraèdre)

Doc.1 Formation de $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ à partir de Zn^{2+} et de NH_3. Dans l'ion tétraamminezinc (II), le zinc a une coordinence égale à 4.



$[H_3N—Ag—NH_3]^+$

ion diammineargent (I)
(linéaire)



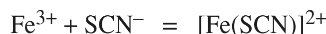
ion triéthylènediaminenickel (II)
(octaèdre)

Doc. 2 Structure géométrique de quelques complexes.

1 Équilibres de complexation

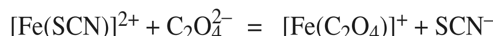
1.1 • Mise en évidence expérimentale ; définition

Dans un tube à essai contenant environ 1 mL de solution orangée de chlorure de fer (III) à 0,1 mol.L^{-1}, ajoutons quelques gouttes d'une solution incolore de thiocyanate de potassium à 0,1 mol.L^{-1} : la solution reste limpide, mais prend une teinte rouge-sang. Cette teinte est due à l'ion thiocyanatofer (III) $[Fe(SCN)]^{2+}$ formé par la réaction d'équation :



$$Fe^{3+} + SCN^- = [Fe(SCN)]^{2+}$$

Ajoutons à présent progressivement une solution concentrée incolore d'oxalate de sodium : la coloration rouge disparaît pour laisser place à une teinte vert-pâle due à la présence des ions oxalatofer(III) $[Fe(C_2O_4)]^+$ résultant de la réaction d'équation :

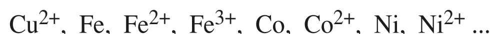


$$[Fe(SCN)]^{2+} + C_2O_4^{2-} = [Fe(C_2O_4)]^+ + SCN^-$$

$[Fe(SCN)]^{2+}$ et $[Fe(C_2O_4)]^+$ sont des exemples d'ions **complexes**, aussi appelés *composés de coordination*.

Un complexe est un édifice polyatomique constitué d'un atome ou d'un cation central auquel sont liés des molécules ou des ions appelés ligands.

■ **L'atome ou l'ion central** doit pouvoir accepter des doublets d'électrons, c'est-à-dire posséder des **lacunes** ; c'est souvent un élément de transition :



Cu^{2+}, Fe, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co, Co^{2+}, Ni, Ni^{2+} ...

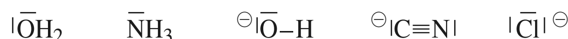
mais les ions Ca^{2+}, Mg^{2+} et Ag^+ peuvent aussi donner des complexes.

■ Les **ligands** sont des molécules ou des ions possédant au moins un **doublet d'électrons libres** :



$|\overline{O}H_2$ $\overline{N}H_3$ $|\overline{Cl}|^{\ominus}$ $^{\ominus}|\overline{O}-H$ $^{\ominus}|C\equiv N|$ $H_2\overline{N}-CH_2-CH_2-\overline{N}H_2$

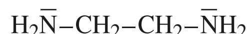
Les ligands liés à l'atome ou à l'ion central par une seule liaison sont des ligands *monodentates*, c'est le cas de :



$|\overline{O}H_2$ $\overline{N}H_3$ $^{\ominus}|\overline{O}-H$ $^{\ominus}|C\equiv N|$ $|\overline{Cl}|^{\ominus}$

Ces espèces mettent en jeu un seul de leurs doublets ; dans le cas de l'ion cyanure CN^-, c'est celui porté par l'atome de carbone.

Les autres sont des *ligands polydentates* ; c'est le cas de l'éthane-1, 2-diamine (ou éthylènediamine), souvent notée « *en* », qui est un *ligand bidentate* :



$$H_2\overline{N}-CH_2-CH_2-\overline{N}H_2$$

L'ion éthylènediaminetétraacétate (E.D.T.A.), souvent noté Y^{4-}, est un ligand hexadentate (*cf.* § 2.1.). Il est utilisé en travaux pratiques (*cf.* § 4.) pour doser par exemple les ions Ca^{2+}, Mg^{2+} ...

Le nombre de liaisons simples formées par l'atome ou l'ion central avec les ligands est appelé **coordinence** ou **indice de coordination** ; il est égal au nombre de ligands entourant l'ion central lorsque ceux-ci sont monodentates (*doc.* 1).

La structure spatiale des complexes dépend de leur stœchiométrie : ils peuvent être linéaires, tétraédriques, plans carrés, bipyramidaux, octaèdriques (*doc.* 1 et 2).

Ces structures peuvent souvent être prévues en appliquant la théorie de la V.S.E.P.R. et la *règle des dix-huit électrons* (*cf. chap.* 2).

La nomenclature des complexes est présentée à l'*annexe* 5.

1.2 • Formation de complexes en solution : constantes caractéristiques

Soit un ion M, possédant des lacunes d'électrons, et un ligand L, molécule ou ion(*), supposons que M fixe n ligands L pour donner ML_n suivant l'équation globale :



$$M + n\,L = ML_n$$

(*) Pour alléger l'écriture, nous omettons les charges de M et L.

Dans cet équilibre, M est un **accepteur** de ligands L, ML_n est un **donneur** de ligands. Il existe une analogie entre le complexe ML_n, **donneur de ligands** L, et le polyacide AH_n, **donneur de protons** H^+.

Aussi peut-on, pour les complexes, définir un **couple accepteur-donneur**, par exemple : M / ML_n.

Cette équation peut être caractérisée par une constante d'équilibre, appelée **constante globale de formation du complexe** ou **constante de stabilité**(**), généralement notée β_n. Elle est telle que, à l'équilibre en solution aqueuse diluée :

(**) Plus la constante β_n est grande, plus la réaction de formation du complexe est quantitative et plus la dissociation complète du complexe est difficile ; d'où le nom de *constante de stabilité* donnée à β_n.

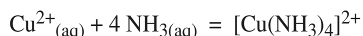
$$\beta_n = \frac{[ML_n] / c^0}{([M] / c^0)([L] / c^0)^n}$$

soit : $$\beta_n = \frac{[ML_n] \,.\, (c^0)^n}{[M] \,.\, [L]^n}$$ avec $c^0 = 1{,}00\ \text{mol.L}^{-1}$

ou plus simplement en exprimant les concentrations en mol.L^{-1}(***).

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M] \,.\, [L]^n} \qquad (17.1)$$

(***) Dans un tube à essai, contenant 0,5 mL de solution de sulfate de cuivre (II) diluée bleue pâle, ajoutons quelques gouttes d'une solution concentrée d'ammoniac et agitons. La solution prend une teinte bleu foncée ; celle-ci est due à la formation de l'ion tétraamminecuivre (II) $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ selon la réaction d'équation :



$$Cu^{2+}_{(aq)} + 4\,NH_{3(aq)} = [Cu(NH_3)_4]^{2+}$$

La constante globale de formation β_4 de ce complexe s'écrit :

$$\beta_4 = \frac{\left[[Cu(NH_3)_4]^{2+}\right]}{\left[Cu^{2+}\right][NH_3]^4}$$

β_n, comme toute constante d'équilibre, ne dépend que de la température (*doc.* 3).

L'inverse de cette constante est aussi utilisée ; elle est généralement appelée **constante globale de dissociation du complexe** et sera, par la suite, notée K_d.

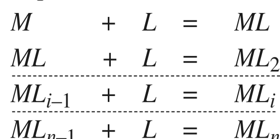
$$K_d = 1 / \beta_n$$

et : $$pK_d = -\log K_d = \log \beta_n \qquad (17.2)$$

ion complexe	β_n
$[Ag(NH_3)_2]^+$	$1{,}6 \,.\, 10^7$
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$4{,}0 \,.\, 10^{12}$
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$1{,}0 \,.\, 10^{31}$
$[Fe(SCN)]^{2+}$	$1{,}0 \,.\, 10^3$
$[Fe(C_2O_4)]^+$	$2{,}5 \,.\, 10^9$
$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	$3{,}2 \,.\, 10^{13}$
$[HgI_4]^{2-}$	$6{,}3 \,.\, 10^{29}$
$[AlF_6]^{3-}$	$5{,}0 \,.\, 10^{20}$

Doc. 3 Quelques valeurs de β_n à 25 °C ; d'autres valeurs sont données à l'annexe 8.B.

Lorsqu'à une solution contenant l'ion central M, on ajoute progressivement le ligand L, il peut se former *successivement* les complexes ML, ML_2, ML_3, ..., ML_i, ..., ML_n selon les équations :



$$\begin{aligned} M + L &= ML \\ ML + L &= ML_2 \\ ML_{i-1} + L &= ML_i \\ ML_{n-1} + L &= ML_n \end{aligned}$$

Chacune de ces réactions peut être caractérisée par une constante d'équilibre particulière, appelée **constante de formation successive**, et telle que, à l'équilibre :

$$K_{fi} = \frac{[ML_i]}{[L] \,.\, [ML_{i-1}]} \qquad (17.3)$$

• De nombreux ions complexes absorbent dans le visible ; leurs solutions sont alors colorées, c'est le cas de :
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ bleu foncé
$[Ni(NH_3)_6]^{3+}$ violet
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$ orange
$[Co(H_2O)_6]^{2+}$ rose
$[Fe(SCN)]^{2+}$ rouge
$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ rouge-violacé

• D'autres, en revanche, tels :
$[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$,
$[Al(OH)_4]^-$, $[FeF_2]^+$, $[HgI_4]^{2-}$
sont incolores.

Plus K_{fi} est grand, plus la réaction de formation du complexe ML_i est quantitative et plus ce complexe est stable.

L'inverse de cette constante, appelée **constante de dissociation successive**, est également utilisée ; on la note K_{di} :

$$K_{di} = 1 / K_{fi} \quad \text{et} \quad pK_{di} = -\log K_{di} = \log K_{fi}$$

■ β_n et K_{fi} d'une part, K_d et K_{di} d'autre part, sont liées :

$$\boldsymbol{\beta_n = \prod_{i=1}^{i=n} K_{fi}} \quad \text{soit} \quad \boldsymbol{\log \beta_n = \sum_{i=1}^{i=n} \log K_{fi}} \qquad \textbf{(17.4)}$$

$$K_d = \prod_{i=1}^{i=n} K_{di} \quad \text{soit} \quad \log K_d = \sum_{i=1}^{i=n} \log K_{di}$$

qu'on écrit plutôt :

$$\boldsymbol{pK_d = \sum_{i=1}^{i=n} pK_{di}} \qquad \textbf{(17.5)}$$

■ K_{fk} et K_{dk} peuvent être déterminées à partir de β_k et β_{k-1} :

$$\beta_k = \prod_{i=1}^{i=k} K_{fi} \quad \text{et} \quad \beta_{k-1} = \prod_{i=1}^{i=k-1} K_{fi} \quad \text{d'où} \quad K_{fk} = \frac{1}{K_{dk}} = \frac{\beta_k}{\beta_{k-1}}$$

et :

$$\boldsymbol{\log K_{fk} = pK_{dk} = \log \beta_k - \log \beta_{k-1}} \qquad \textbf{(17.6)}$$

Toutes ces constantes ne dépendent que de la température et sont sans dimension. L'*annexe* 8.B donne celles qui sont les plus utilisées en travaux pratiques.

1.3 • Diagrammes de prédominance

1.3.1. Diagramme de prédominance en fonction de pL = – log [L]

Considérons l'ajout progressif du ligand L à une solution contenant l'ion central M et supposons qu'il se forme successivement les complexes ML, ML_2, ML_3, ... , ML_i, ..., ML_n. L'équation de la formation du complexe ML_i, à partir du précédent s'écrit :



$$ML_{i-1} + L = ML_i$$

avec $K_{fi} = \dfrac{[ML_i]}{[L] \cdot [ML_{i-1}]}$, soit $\log K_{fi} = pK_{di} = -\log [L] + \log \left(\dfrac{[ML_i]}{[ML_{i-1}]}\right)$

qui peut se réécrire : $-\log [L] = \log K_{fi} - \log \left(\dfrac{[ML_i]}{[ML_{i-1}]}\right)$

soit enfin, avec $pL = -\log [L]$:

$$\boldsymbol{pL = \log K_{fi} + \log \left(\frac{[ML_{i-1}]}{[ML_i]}\right)} \qquad \textbf{(17.7)}$$

où, ce qui est équivalent :

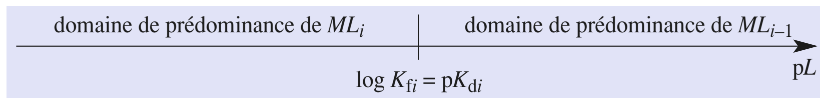
$$\boldsymbol{pL = pK_{di} + \log \left(\frac{[ML_{i-1}]}{[ML_i]}\right)} \qquad \textbf{(17.8)}$$

• Lorsque $pL = pK_{di}$, $[ML_i] = [ML_{i-1}]$.
• Lorsque $pL > pK_{di}$, $[ML_i] < [ML_{i-1}]$: ML_{i-1} est l'espèce prédominante.
• Lorsque $pL < pK_{di}$, $[ML_i] > [ML_{i-1}]$: ML_i est l'espèce prédominante.

L'équation **(17.8)** est de la même forme que l'équation **(16.12)** ; leurs conclusions sont tout à fait semblables.

Comme pour les couples acide-base (donneur-accepteur de protons), il est possible de tracer un **diagramme de prédominance qualitatif** pour les **couples donneur-accepteur de ligands** en fonction de $pL = -\log[L]$ (*doc.* 4).

Doc. 4 Diagramme de prédominance d'ions complexes : l'indice de coordination le plus élevé correspond aux valeurs de pL les plus faibles.



APPLICATION 1

Complexes ammoniac-cuivre (II)

Pour les ions complexes $[Cu(NH_3)_i]^{2+}$, *les tables donnent :* $\log \beta_1 = 4{,}1$; $\log \beta_2 = 7{,}6$; $\log \beta_3 = 10{,}5$ et $\log \beta_4 = 12{,}6$.

1) *Déterminer les constantes de formation successives de ces complexes.*

2) *En déduire le diagramme de prédominance correspondant.*

1) Pour déterminer K_{f1}, K_{f2}, K_{f3} et K_{f4}, il suffit d'écrire les équations des réactions de formations successives des complexes, d'exprimer les constantes d'équilibres associées et de les relier aux constantes globales :

• pour $i = 1$: $Cu^{2+} + NH_3 \; = \; [Cu(NH_3)]^{2+}$

$$K_{f1} = \frac{[[Cu(NH_3)]^{2+}]}{[Cu^{2+}] \cdot [NH_3]} = \beta_1 = \mathbf{10^{4,1}}$$

• pour $i = 2$: $[Cu(NH_3)]^{2+} + NH_3 \; = \; [Cu(NH_3)_2]^{2+}$

$$K_{f2} = \frac{[[Cu(NH_3)_2]^{2+}]}{[[Cu(NH_3)]^{2+}] \cdot [NH_3]} = \frac{\beta_2}{\beta_1}$$

soit : $\mathbf{K_{f2} = 10^{3,5}}$

• pour $i = 3$: $[Cu(NH_3)_2]^{2+} + NH_3 \; = \; [Cu(NH_3)_3]^{2+}$

$$K_{f3} = \frac{[[Cu(NH_3)_3]^{2+}]}{[[Cu(NH_3)_2]^{2+}] \cdot [NH_3]} = \frac{\beta_3}{\beta_2}$$

soit : $\mathbf{K_{f3} = 10^{2,9}}$

• pour $i = 4$: $[Cu(NH_3)_3]^{2+} + NH_3 \; = \; [Cu(NH_3)_4]^{2+}$

$$K_{f4} = \frac{[[Cu(NH_3)_4]^{2+}]}{[[Cu(NH_3)_3]^{2+}] \cdot [NH_3]} = \frac{\beta_4}{\beta_3}$$

soit : $\mathbf{K_{f4} = 10^{2,1}}$

2) Les frontières des domaines de prédominance sont alors :

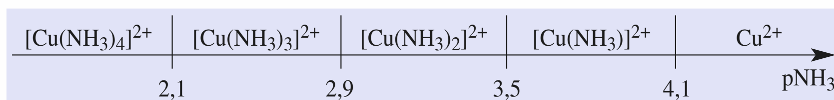
$pL_1 = pK_{d1} = \log K_{f1} = 4{,}1$

$pL_2 = pK_{d2} = \log K_{f2} = 3{,}5$

$pL_3 = pK_{d3} = \log K_{f3} = 2{,}9$

$pL_4 = pK_{d4} = \log K_{f4} = 2{,}1$

D'où le diagramme :



Dans un diagramme de prédominance, plus pL est grand, plus la concentration en ligand L est faible et moins l'ion métallique est complexé. C'est pourquoi le domaine de prédominance du cation métallique correspond aux valeurs les plus élevées de pL.

Lors des réactions entre l'ion Cu^{2+} et l'ammoniac (*cf. Application* 1), les complexes ont des constantes de stabilité (K_{fi}) qui décroissent quand i croît ; ce n'est pas toujours le cas. Ainsi pour les complexes de l'ion Ag^+ avec l'ammoniac, où $\log K_{f1} = 3{,}3$ et $\log K_{f2} = 3{,}9$, on a :



$2[Ag(NH_3)]^+ = [Ag(NH_3)_2]^+ + Ag^+$

$$K^0 = \frac{[[Ag(NH_3)_2]^+]\cdot[Ag^+]}{[[Ag(NH_3)_2]^+]^2}\cdot\frac{[NH_3]}{[NH_3]}$$

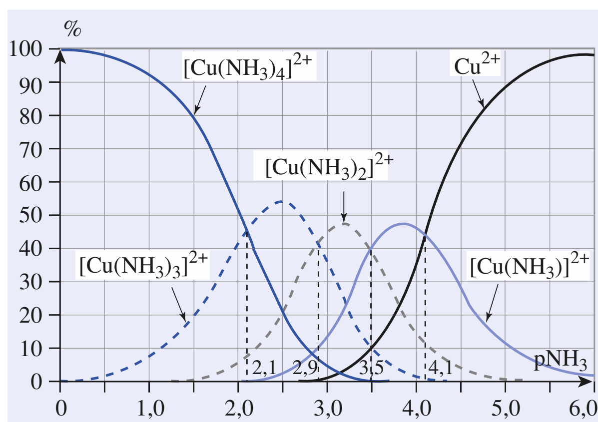
soit : $K^0 = \dfrac{K_{f2}}{K_{f1}} = 10^{0,6} \approx 4$

Doc. 5 La constante d'équilibre K^0 de la réaction de dismutation de $[Ag(NH_3)]^+$ est supérieure à 1. Cet ion n'est jamais prédominant (*doc*. 7).

$[Ag(NH_3)]^+$	Ag^+	3,9	
3,3	$[Ag(NH_3)_2]^+$	$[Ag(NH_3)]^+$	pNH_3

Ce diagramme de prédominance montre que l'ion ammineargent (I) $[Ag(NH_3)]^+$ présente **deux domaines de prédominance disjoints** ; il se **dismute** en ion Ag^+ et $[Ag(NH_3)_2]^+$ (*doc*. 5) et n'est donc jamais l'espèce prédominante.

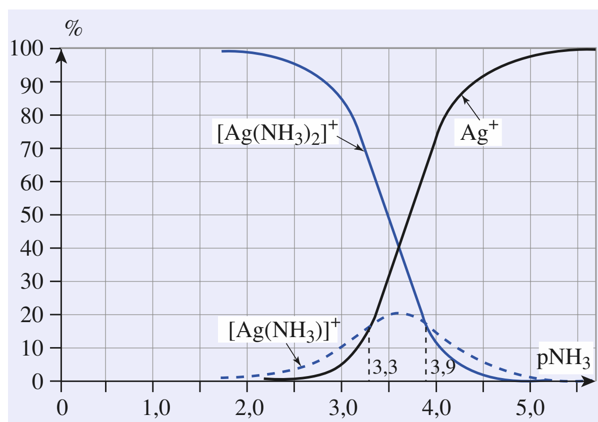
En utilisant à nouveau un logiciel de simulation, il est possible de tracer des **diagrammes de distribution des espèces** (*doc*. 6 *et* 7).



Doc. 6 Diagrammes de distribution des complexes de l'ammoniac avec l'ion Cu^{2+} en fonction de :

$$pNH_3 = -\log[NH_3]$$

Les ions $[Cu(NH_3)_i]^{2+}$ ont chacun un domaine de prédominance.



Doc. 7 Diagrammes de distribution des complexes de l'ammoniac avec l'ion Ag^+ en fonction de :

$$pNH_3 = -\log[NH_3]$$

L'ion complexe $[Ag(NH_3)]^+$ n'est jamais l'espèce prédominante.

1.3.2. Diagramme de prédominance en fonction de pM = – log [M]

Considérons un cation métallique, noté M, donnant avec le ligand L un seul complexe ML(*) selon la réaction d'équation :



$$M + L = [ML]$$

De constante de formation K_f telle que : $K_f = \dfrac{1}{K_d} = \dfrac{[[ML]]}{[M]\cdot[L]}$

soit : $\log K_f = -\log K_d = \log\left(\dfrac{[[ML]]}{[L]}\right) - \log[M]$

qui peut se réécrire : $-\log[M] = -\log K_d + \log\left(\dfrac{[L]}{[[ML]]}\right)$

soit enfin : $$\mathbf{p}M = \mathbf{p}K_d + \log\left(\frac{[L]}{[[ML]]}\right) \quad (17.9)$$

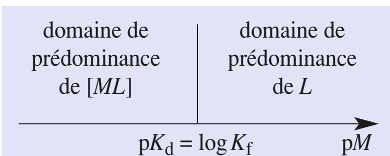
Lorsque pM = pK_d, $[L] = [[ML]]$

Lorsque pM > pK_d, $[L] > [[ML]]$, L est l'espèce prédominante.

Lorsque pM < pK_d, $[L] < [[ML]]$, ML est l'espèce prédominante.

Il est possible de tracer un diagramme de prédominance pour des couples donneur-accepteur de cations métalliques en fonction de pM = – log [M] (*doc*. 8).

(*) C'est en particulier le cas avec le ligand hexadentate E.D.T.A. noté Y^{4-} qui donne des complexes avec de très nombreux cations métalliques ; citons par exemple : $[CaY]^{2-}$, $[MgY]^{2-}$, $[FeY]^-$… (*cf. annexe* 8.B).



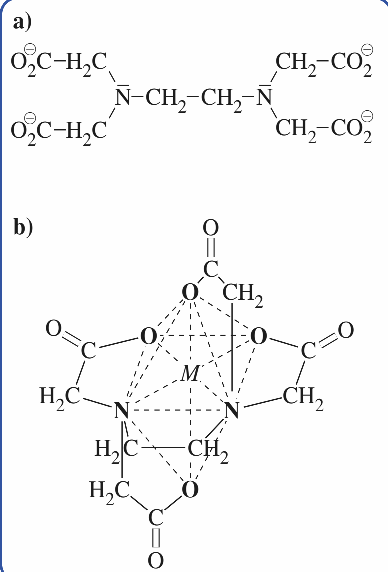
Doc. 8 Domaine de prédominance en fonction de pM = – log [M].

De tels diagrammes sont très utiles pour étudier les complexations compétitives de plusieurs ligands pour un même cation métallique (*cf.* § 3.1.) ou certains titrages complexométriques (*cf.* § 3.4.).

Pour s'entraîner : **ex. 1, 2, 3 et 4**

2 Composition d'une solution siège d'équilibres de complexation

Montrons, sur quelques exemples, comment on détermine la composition à l'équilibre d'une solution à partir des constantes globales de formation des complexes et de la composition initiale.



Doc. 9 L'ion éthylènediaminetétra-acétate.
a) E.D.T.A. est hexadentate ; il se lie au cation central par l'intermédiaire de quatre atomes d'oxygène et deux atomes d'azote.
b) L'ion complexe formé a une structure octaédrique.

2.1 • Formation d'un seul complexe

C'est, par exemple, le cas des complexes formés avec le ligand hexadentate, l'ion E.D.T.A., Y^{4-} (*doc.* 9).

Exemple :

Un litre de solution est préparé par dissolution de $n_0 = 0,10$ mol *de chlorure de calcium et d'une quantité n d'éthylènediaminetétraacétate de sodium* ($4\,Na^+ + Y^{4-}$). *Quel est, en ne considérant que les réactions de complexation, l'état final de la solution dans les trois cas suivants :*

a) $n = 0,020$ mol *?* **b)** $n = 0,10$ mol *?* **c)** $n = 0,15$ mol *?*

Donnée : $\log \beta_1$ ($[CaY]^{2-}$)$= 10,7$.

La seule réaction à considérer est la réaction de l'ion Ca^{2+} avec l'ion E.D.T.A. d'équation :



$$Ca^{2+} + Y^{4-} = [CaY]^{2-} \qquad (1)$$

de constante $K^0 = \beta_1 = 5,0 \,.\, 10^{10}$; elle est quantitative. Étudions les trois cas en écrivant des tableaux d'avancement volumique, toutes les concentrations étant en $mol \,.\, L^{-1}$.

■ $n_0 > n$, Ca^{2+} est en excès (solution a)



a) Ca^{2+} est en excès :	Ca^{2+}	+	Y^{4-}	$\rightleftharpoons$ $[CaY]^{2-}$	(1a)
c « apportées » :	0,10		0,02	–	
c en cours d'évolution :	$0,10 - \xi_V$		$0,020 - \xi_V$	ξ_V	

La réaction étant quantitative, le réactif limitant, ici Y^{4-}, disparaît quasi totalement, d'où :

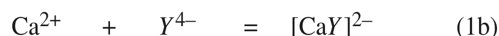
$$[[CaY]^{2-}] = \xi_{V,éq} = 0,020 \text{ mol} \,.\, L^{-1} \quad \text{et} \quad [Ca^{2+}] = 0,08 \text{ mol} \,.\, L^{-1}$$

La concentration de Y^{4-} se calcule en écrivant, qu'à l'équilibre : $Q_{éq} = \beta$.

Soit :
$$[Y^{4-}] = \frac{[[CaY]^{2-}]}{\beta_1 . [Ca^{2+}]} = 5,0 \,.\, 10^{-12} \text{ mol} \,.\, L^{-1}$$

d'où : $\mathbf{pY = -\log[Y^{4-}] = 11,3}$

■ $n_0 = n$, Ca^{2+} et Y^{4-} sont en proportions stœchiométriques (solution b)



	Ca^{2+}	+	Y^{4-}	$=$ $[CaY]^{2-}$	(1b)
c « apportées » :	0,10		0,10	–	
c en cours d'évolution :	$0,10 - \xi_V$		$0,10 - \xi_V$	ξ_V	

La réaction étant quantitative, les deux réactifs disparaissent quasi totalement ; d'où :

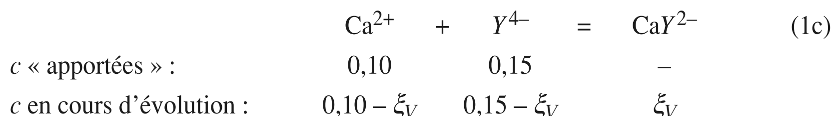
$$[[\mathrm{Ca}Y]^{2-}] = \xi_{V,\text{éq}} = 0{,}10\ \mathrm{mol\,.\,L^{-1}}$$

en écrivant qu'à l'équilibre $Q_{\text{éq}} = \beta$, il vient :

$$[\mathrm{Ca}^{2+}] = [Y^{4-}] = \left(\frac{[[\mathrm{Ca}Y]^{2-}]}{\beta_1}\right)^{1/2} = 1{,}4\,.\,10^{-6}\ \mathrm{mol\,.\,L^{-1}}$$

d'où : $\mathbf{p}Y = 1/2\,(\log \beta_1 - \log [[\mathrm{Ca}Y]^{2-}]) = \mathbf{5{,}85}$

■ **$n_0 < n$, Y^{4-} est en excès (solution c)**



	Ca^{2+}	+	Y^{4-}	=	CaY^{2-}	(1c)
c « apportées » :	0,10		0,15		–	
c en cours d'évolution :	$0{,}10 - \xi_V$		$0{,}15 - \xi_V$		ξ_V	

Ca^{2+} est le réactif limitant, il disparaît quasi totalement ;

d'où : $[[\mathrm{Ca}Y]^{2-}] = \xi_{V,\text{éq}} = 0{,}10\ \mathrm{mol\,.\,L^{-1}}$ et $[Y^{4-}] = 0{,}05\ \mathrm{mol\,.\,L^{-1}}$

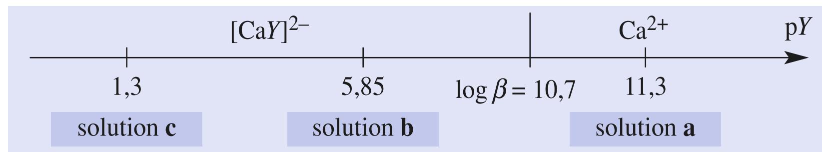
soit : $\mathbf{p}Y = \mathbf{1{,}3}$

En écrivant qu'à l'équilibre $Q_{\text{éq}} = \beta$, il vient :

$$[\mathrm{Ca}^{2+}] = \frac{[[\mathrm{Ca}Y]^{2-}]}{\beta_1\,.\,[Y^{4-}]} = 4{,}0\,.\,10^{-11}\ \mathrm{mol\,.\,L^{-1}}$$

Le *document* 10 donne la position, sur un diagramme de prédominance en pY = – log [E.D.T.A.], des trois solutions étudiées, ce qui permet de vérifier la validité de l'hypothèse relative à la quantitativité de la réaction considérée.(*)

(*) Si la réaction de formation du seul complexe présent n'est pas quantitative, la résolution de l'équation $\beta_n = Q(\xi_{V,\text{éq}})$ permet de déterminer $\xi_{V,\text{éq}}$ et d'en déduire les concentrations des espèces en utilisant les données du tableau d'avancement volumique.



Doc. 12 Diagramme de prédominance pour le système Ca^{2+}/CaY^{2-}.

Pour déterminer la composition d'une solution au sein de laquelle ne se forme qu'un seul complexe, il est conseillé de suivre la démarche suivante :

1. Écrire l'équation de la réaction mise en jeu.

2. Déterminer les concentrations apportées du cation métallique et du ligand.

3. Établir un tableau d'avancement volumique et en déduire le réactif limitant.

4. Exploiter le caractère quantitatif de la réaction ou résoudre l'équation $\beta_n = Q(\xi_{V,\text{éq}})$ pour déterminer $\xi_{V,\text{éq}}$ et conclure.

Pour s'entraîner : **ex. 5, 6, 7 et 8**

2.2 • Formations de plusieurs complexes

Lorsqu'un cation central M et un ligand L sont susceptibles de former plusieurs complexes $[ML_i]$ la composition de la solution à l'équilibre dépend :

– des constantes de formation successives K_{fi} ;

– des concentrations apportées en cation central M et en ligand L.

Suivant les valeurs de K_{fi} les réactions de formation peuvent être considérées comme successives ou simultanées. Nous admettrons comme pour les réactions acido-basiques (*cf.* § 5.5.1. et *chap.* 16, *doc.* 36) que les réactions sont successives si :

$$\Delta \log K_{fi} = \log K_{fi-1} - \log K_{fi} \geqslant 4$$

ou ce qui est équivalent :

$$\Delta \mathrm{p}K_{di} = \mathrm{p}K_{di-1} - \mathrm{p}K_{di} \geqslant 4$$

2.2.1. Formations successives de plusieurs complexes

Illustrons ce cas en étudiant les complexes qui se forment entre les ions fer (III) Fe^{3+} et les ions oxalate $C_2O_4^{2-}$.

Exemple :

On prépare un litre de solution par dissolution de $n_0 = 0{,}10$ mol *de chlorure de fer* (*III*) *et d'une quantité n d'oxalate de sodium* ($2\,Na^+ + C_2O_4^{2-}$).

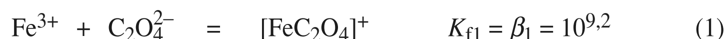
Quel est l'état final de la solution dans les trois cas suivants :

a) $n = 0{,}10$ mol ? **b)** $n = 0{,}20$ mol ? **c)** $n = 0{,}30$ mol ?

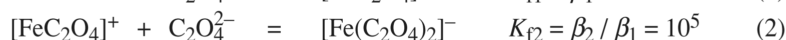
Données : $\log \beta_1([FeC_2O_4]^+) = 9{,}2$; $\log \beta_2([Fe(C_2O_4)_2]^-) = 14{,}2$.

(*)
$$K_{f1} = \frac{1}{K_{d1}} = \frac{[[FeC_2O_4]^+]}{[Fe^{3+}].[C_2O_4^{2-}]}$$
$$K_{f2} = \frac{1}{K_{d2}} = \frac{[[Fe(C_2O_4)_2]^-]}{[[FeC_2O_4]^+].[C_2O_4^{2-}]}$$

Deux complexes sont susceptibles de se former, selon les réactions successives suivantes d'équation(*) :

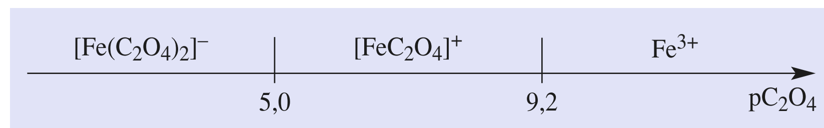


$$Fe^{3+} + C_2O_4^{2-} = [FeC_2O_4]^+ \qquad K_{f1} = \beta_1 = 10^{9,2} \qquad (1)$$



$$[FeC_2O_4]^+ + C_2O_4^{2-} = [Fe(C_2O_4)_2]^- \qquad K_{f2} = \beta_2 / \beta_1 = 10^5 \qquad (2)$$

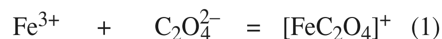
Chacune des réactions est quantitative. D'autre part, vu les rapports des constantes K_{fi}, nous pouvons, en première hypothèse, considérer que ces réactions sont successives. Étudions la composition de chacun des mélanges en utilisant si nécessaire le diagramme de prédominance des espèces (*doc.* 11).



Doc. 11 Domaines de prédominance des diverses espèces avec :
$\mathrm{p}K_{d1} = -\log K_{d1} = \log K_{f1} = 9{,}2$
$\mathrm{p}K_{d2} = -\log K_{d2} = \log K_{f2} = 5{,}0$

■ ***n* = *n*₀ = 0,10 mol, mélange équimolaire (solution a)**

• Les réactifs étant en quantités équimolaires, nous pouvons considérer que le complexe $[FeC_2O_4]^+$ se forme selon la réaction (1) quantitative :



	Fe^{3+}	+ $C_2O_4^{2-}$	= $[FeC_2O_4]^+$ (1)
c « apportées » ($mol.L^{-1}$) :	0,10	0,10	–
c en cours d'évolution ($mol.L^{-1}$) :	$0{,}10 - \xi_V$	$0{,}10 - \xi_V$	ξ_V

La réaction étant quantitative, les réactifs disparaissent quasi totalement, d'où :

$$[[FeC_2O_4]^+] = \xi_{V,\acute{e}q} = 0{,}10\ mol.L^{-1}$$

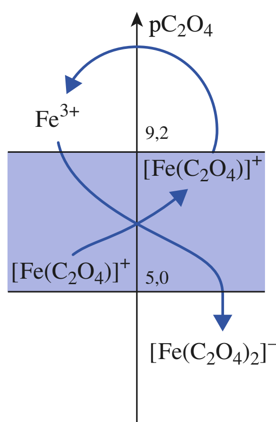
La solution obtenue après la réaction (1) est le siège d'un équilibre traduisant le caractère « amphotère » de l'ion $[Fe(C_2O_4)]^+$ (*doc.* 12). Cette réaction de dismutation a pour équation :



$$2\,[FeC_2O_4]^+ = Fe^{3+} + [Fe(C_2O_4)_2]^- \qquad (3)$$

de constante :

$$K^0 = \frac{[Fe^{3+}].[[Fe(C_2O_4)_2]^-]}{[[FeC_2O_4]^+]^2} = \frac{K_{f2}}{K_{f1}} = \frac{\beta_2}{\beta_1^2} = 6{,}3 \,.\, 10^{-5}$$



Doc. 12 L'ion oxalatofer (III) $[Fe(C_2O_4)]^+$ se comporte comme un ampholyte et se dismute.

(*) • Pour une solution d'ampholyte acido-basique :

$$pH = 1/2\,(pK_{A1} + pK_{A2})$$

• Pour la solution « d'ampholyte » du complexe $[FeC_2O_4]^+$:

$$K_{d1} . K_{d2} = \frac{[C_2O_4^{2-}]^2 . [Fe^{3+}]}{[[Fe(C_2O_4)_2]^-]}$$

or :

$$[Fe^{3+}] = [[Fe(C_2O_4)_2]^-]$$

d'où :

$$pC_2O_4 = 1/2\,(pK_{d1} + pK_{d2})$$

Les concentrations de Fe^{3+} et $[Fe(C_2O_4)_2]^-$ s'en déduisent en remarquant que K^0 est faible, et donc que le complexe est peu dissocié :

$$[Fe^{3+}] = [[Fe(C_2O_4)_2]^-] = (K^0 . [[FeC_2O_4]^+]^2)^{1/2}$$

soit en prenant $[[Fe(C_2O_4)]^+] \approx 0{,}10\ mol . L^{-1}$:

$$[Fe^{3+}] = [[Fe(C_2O_4)_2]^-] = 7{,}9 . 10^{-4}\ mol . L^{-1}$$

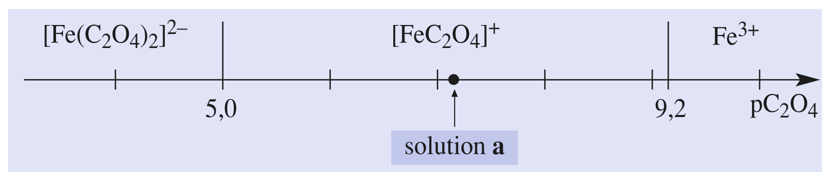
La concentration de $C_2O_4^{2-}$ se détermine à partir de β_1 :

$$[C_2O_4^{2-}] = \frac{[[Fe\,C_2O_4]^+]}{\beta_1 . [Fe^{3+}]} = 7{,}9 . 10^{-8}\ mol . L^{-1}$$

soit(*) : $\mathbf{pC_2O_4} = -\log\,[C_2O_4^{2-}] = \mathbf{7{,}1}$

• En positionnant le point représentatif de la solution **a** sur un diagramme de prédominance, nous vérifions la cohérence des hypothèses effectuées (*doc.* 13).

Doc. 13 L'ion $[FeC_2O_4]^+$ est bien l'espèce prédominante, alors que les ions Fe^{3+} et $[Fe(C_2O_4)_2]^-$ sont des espèces minoritaires : les hypothèses retenues sont donc correctes.



Cas n = 0,20 mol (solution b)

• Comme $n_0(C_2O_4^{2-}) = 2\,n_0(Fe^{3+})$, nous pouvons considérer que le complexe $[Fe(C_2O_4)_2]^-$ se forme grâce à la succession des deux réactions (1) et (2) quantitatives et successives (*doc.* 2).

Faisons le bilan après la première réaction quantitative :

	Fe^{3+}	+ $C_2O_4^{2-}$	= $[FeC_2O_4]^+$	(1)
c « apportées » ($mol . L^{-1}$) :	0,10	0,20	–	
c après (1) :	ε	0,10	0,10	

en notant ε la concentration des ions Fe^{3+}, non nulle mais très faible.

Les ions $C_2O_4^{2-}$, en excès par rapport aux ions Fe^{3+} réagissent alors avec les ions $[FeC_2O_4]^+$. Le bilan de cette seconde réaction est alors :

	$[FeC_2O_4]^+$	+ $C_2O_4^{2-}$	= $[Fe(C_2O_4)_2]^-$	(2)
c après (1) ($mol . L^{-1}$) :	0,10	0,10	–	
c après (2) ($mol . L^{-1}$) :	ε'	ε'	0,10	

d'où : $[[Fe(C_2O_4)_2]^-] = 0{,}10\ mol . L^{-1}$

Les concentrations de $C_2O_4^{2-}$ et $[FeC_2O_4]^+$ se déduisent de cette seconde réaction de constante $K_{f2} = \beta_2 / \beta_1$:

$$\varepsilon' = [[FeC_2O_4]^+] = [C_2O_4^{2-}] = ([[Fe(C_2O_4)_2]^-] / K_{f2})^{1/2}$$

soit : $[[FeC_2O_4]^+] = [C_2O_4^{2-}] = 1{,}0 . 10^{-3}\ mol . L^{-1}$

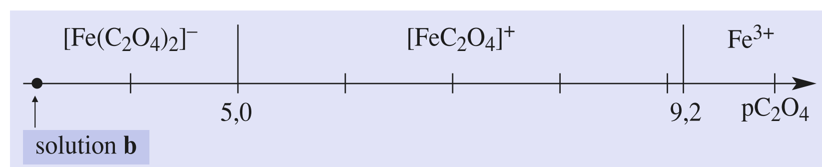
soit : $\mathbf{pC_2O_4} = -\log\,[C_2O_4^{2-}] = \mathbf{3{,}0}$

La concentration en ions Fe^{3+} se détermine à partir de β_1 :

$$[Fe^{3+}] = \frac{[[Fe\,C_2O_4]^+]}{\beta_1 . [C_2O_4^{2-}]} = 6{,}3 . 10^{-10}\ mol . L^{-1}$$

• En positionnant le point représentatif de la solution **b** sur un diagramme de prédominance, nous vérifions encore la validité des hypothèses faites (*doc.* 14).

Doc. 14 L'ion $[Fe(C_2O_4)_2]^-$ est bien l'espèce prédominante, alors que les ions $C_2O_4^{2-}$ et $[FeC_2O_4]^+$ sont des espèces minoritaires : les hypothèses retenues sont correctes.



■ **n = 0,30 mol (solution c)**

• Comme $n_0(C_2O_4^{2-}) = 3\,n_0(Fe^{3+})$, nous pouvons considérer que $[Fe(C_2O_4)_2]^-$ est l'espèce prédominante avec :

$$[[Fe(C_2O_4)_2]^-] = 0{,}10 \text{ mol.L}^{-1}.$$

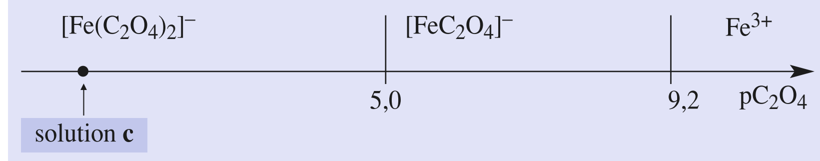
Alors : $[C_2O_4^{2-}] = [C_2O_4^{2-}]_0 - 2[[Fe(C_2O_4)_2]^-] = 0{,}10 \text{ mol.L}^{-1}$

soit : $\mathbf{pC_2O_4 = 1{,}0}$

$[Fe^{3+}]$ et $[[FeC_2O_4]^-]$ se déterminent en écrivant qu'à l'équilibre $Q_{1éq} = K_{f1}$ et $Q_{2éq} = K_{f2}$; soit $[[FeC_2O_4]^+] = 1{,}0.10^{-5}$ mol.L^{-1} et $[Fe^{3+}] = 6{,}3.10^{-14}$ mol.L^{-1}.

• Dans ce dernier cas, $pC_2O_4 = 1{,}0$; les hypothèses faites sur la nature de l'espèce prépondérante sont validées (*doc*. 15).

Doc. 15 Un excès de ligand favorise la formation du complexe de plus fort indice de coordination.

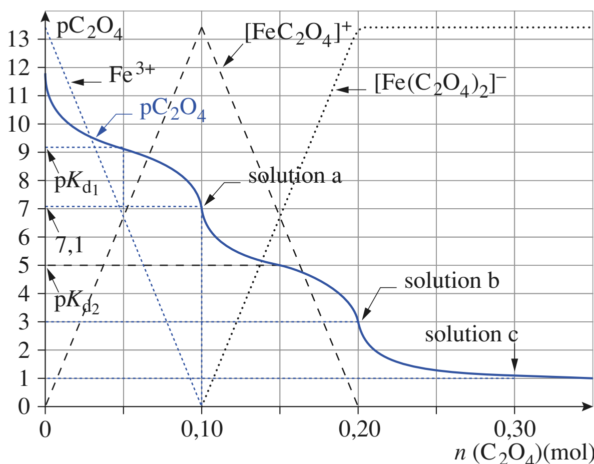


Remarque

Lorsque $n_0(C_2O_4^{2-}) < n_0(Fe^{3+})$ le ligand est en défaut, on peut alors considérer que seul le complexe $[FeC_2O_4]^+$ se forme, le problème est alors identique à celui étudié au paragraphe 2.1. (cas a).

■ L'utilisation d'un logiciel de simulation permet de retrouver les résultats ci-dessus (*doc*. 16).

Doc. 16 La simulation permet de vérifier les résultats trouvés par le calcul et de confirmer les hypothèses faites :
- pour $pC_2O_4 = pK_{d1}$, $[Fe^{3+}] = [[FeC_2O_4]^+]$
- pour $pC_2O_4 = pK_{d2}$, $[[FeC_2O_4]^+] = [[Fe(C_2O_4)_2]^-]$



Pour déterminer la composition d'une solution au sein de laquelle peuvent se former plusieurs complexes, de façon successive(*), il est conseillé de suivre la démarche suivante :

(*) Les formations des complexes sont successives si :

$$\Delta pK_{di} = pK_{di-1} - pK_{di} \geqslant 4$$

1. Comparer les concentrations ou quantités apportées de ligand et de cation métallique et en déduire le complexe susceptible de se former de façon prédominante.

2. Établir des tableaux d'avancements volumiques pour déterminer la concentration de ce complexe, puis celles des autres espèces présentes.

3. Envisager le cas échéant les conséquences de l'existence d'éventuelles réactions de dismutation.

Pour s'entraîner : **ex. 9**

2.2.2. Formations simultanées de plusieurs complexes

C'est le cas, par exemple, lorsque les réactions de formation des complexes ne sont pas quantitatives et/ou lorsque les constantes de formation successives sont des grandeurs voisines ($\Delta \log K_{fi} < 4$). Illustrons ce cas à l'aide des complexes formés par les ions fer (III) et les ions sulfate.

Exemple :

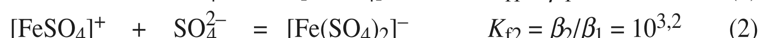
Les ions fer (III) Fe^{3+} *réagissent avec les ions sulfate* SO_4^{2-} *pour donner deux complexes :* $[FeSO_4]^+$ ($\log \beta_1 = 4{,}2$) *et* $[Fe(SO_4)_2]^-$ ($\log \beta_2 = 7{,}4$).

À $V_1 = 10$ mL *de solution de chlorure de fer* (III) $FeCl_3$ *de concentration* $C_1 = 0{,}10 \text{ mol.L}^{-1}$, *on ajoute* $V_2 = 12{,}5$ mL *de solution de sulfate de sodium* Na_2SO_4 *de concentration* $C_2 = 0{,}10 \text{ mol.L}^{-1}$. *Quelle est la composition finale de la solution ?*

Deux complexes sont susceptibles de se former selon les réactions suivantes, d'équations :



$$Fe^{3+} + SO_4^{2-} = [FeSO_4]^+ \qquad K_{f1} = \beta_1 = 10^{4,2} \qquad (1)$$



$$[FeSO_4]^+ + SO_4^{2-} = [Fe(SO_4)_2]^- \qquad K_{f2} = \beta_2/\beta_1 = 10^{3,2} \qquad (2)$$

$\Delta pK_{di} = pK_{d1} - pK_2 = \log K_{f2} - \log K_{f1} = 1$.

Comme ΔpK_{di} est inférieur à 4, les deux complexes vont se former simultanément (*doc.* 17).

$[Fe(SO_4)_2]^-$	$[FeSO_4]^+$	Fe^{3+}
3,2	4,2	pSO_4

Doc. 17 Diagramme de prédominance des espèces. Comme $\Delta pK_{di} = 1{,}0$, les deux complexes se forment simultanément :

$pK_{d1} = \log K_{f1} = 4{,}2$

et $pK_{d2} = \log K_{f2} = 3{,}2$

La composition de la solution se détermine en faisant le bilan de ces deux réactions de formation. Exprimons les concentrations des diverses espèces du système en notant ξ_{V1} et ξ_{V2} les avancements volumiques des réactions (1) et (2).

équation	Fe^{3+}	SO_4^{2-}	$[FeSO_4]^+$	$[Fe(SO_4)_2]^-$
c apportées(*)	C'_1	C'_2	—	—
c après la réaction (1)	$C'_1 - \xi_{V1}$	$C'_2 - \xi_{V2}$	ξ_{V1}	—
c en prenant en compte (1) et (2)	$(C'_1 - \xi_{V1})$	$(C'_2 - \xi_{V1} - \xi_{V2})$	$(\xi_{V1} - \xi_{V2})$	ξ_{V2}

(*) $C'_1 = \dfrac{C_1 . V_1}{V_1 + V_2} = 0{,}044 \text{ mol.L}^{-1}$

$C'_2 = \dfrac{C_2 . V_2}{V_1 + V_2} = 0{,}056 \text{ mol.L}^{-1}$

À l'aide des expressions de K_{f1} et K_{f2}(**) :

$$K_{f1} = \frac{(\xi_{V1,éq} - \xi_{V2,éq})}{(C'_1 - \xi_{V1,éq}).(C'_2 - \xi_{V1,éq} - \xi_{V2,éq})}, \quad K_{f2} = \frac{\xi_{V2,éq}}{(\xi_{V1,éq} - \xi_{V2,éq}).(C'_2 - \xi_{V1,éq} - \xi_{V2,éq})}$$

(**) $K_{f1} = \dfrac{[[FeSO_4]^+]}{[Fe^{3+}].[SO_4^{2-}]}$

$K_{f2} = \dfrac{[[Fe(SO_4)_2]^-]}{[[FeSO_4]^+].[SO_4^{2-}]}$

il est alors possible d'obtenir un système de deux équations à deux inconnues que l'on résout à l'aide d'une calculatrice ou d'un ordinateur.

Cette méthode, applicable lorsque le nombre de complexes est limité, devient rapidement inutilisable quand le nombre de complexes est élevé. Il est alors préférable d'utiliser une méthode informatique de simulation.

Précisons cette méthode dans le cas de l'exemple traité.

Il suffit de tracer, à l'aide d'un logiciel de simulation, les graphes des pourcentages des diverses espèces contenant l'ion fer (III) en fonction du volume de solution de sulfate de sodium, à $0{,}10 \text{ mol.L}^{-1}$, ajouté à 10 mL de solution de chlorure de fer (III), à $0{,}10 \text{ mol.L}^{-1}$.

Il est alors possible d'identifier, sur le tracé obtenu, la solution S étudiée correspondant à $V(SO_4^{2-}) = 12,5$ mL (*doc.* 18) et d'en déterminer la composition.

Doc. 18 Graphes simulés des pourcentages des diverses espèces contenant l'ion fer (III) en fonction du volume de sulfate de sodium à $0,10\ mol.L^{-1}$ ajouté à 10 mL de solution de chlorure de fer (III) à $0,10\ mol.L^{-1}$.
Pour $pSO_4 = pK_{d1}$,

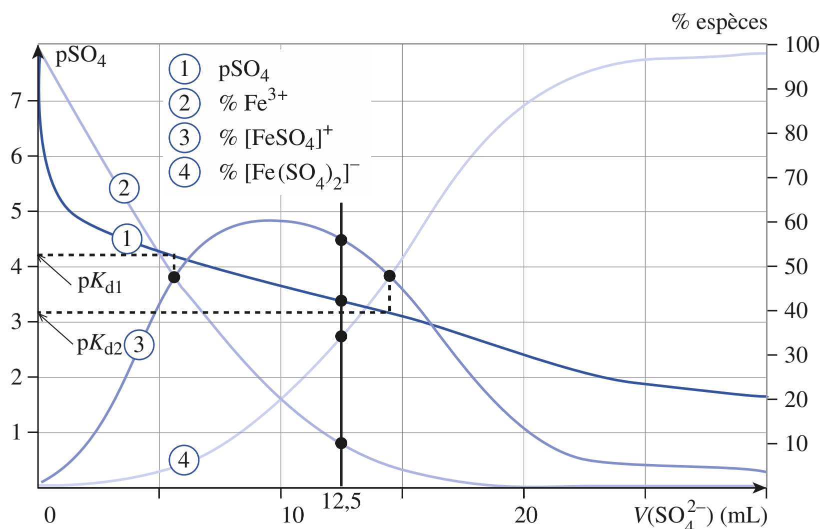


$[Fe^{3+}] = [[FeSO_4]^+]$;

pour $pSO_4 = pK_{d2}$,



$[[FeSO_4]^+] = [[Fe(SO_4)_2]^-]$



Sur le graphe nous lisons, pour $V(SO_4^{2-}) = 12,5$ mL :

$-\log [SO_4^{2-}] = 3,4$; soit $[SO_4^{2-}] = 4,0.10^{-4}\ mol.L^{-1}$

% $(Fe^{3+}) = 9$ % ; % $([FeSO_4]^+) = 57$ % ; % $([Fe(SO_4)_2]^-) = 34$ %.

La quantité totale de fer (III) introduite est égale à $n = 1,0.10^{-3}$ mol et le volume total de la solution est $V = 22,5$ mL ; d'où :

$$[Fe^{3+}] = \frac{0,09 \times 1,0.10^{-3}}{22,5.10^{-3}} = 4,0.10^{-3}\ mol.L^{-1}$$

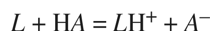
$$[[FeSO_4]^+] = \frac{0,57 \times 1,0.10^{-3}}{22,5.10^{-3}} = 2,5.10^{-2}\ mol.L^{-1}$$

$$[[Fe(SO_4)_2]^-] = \frac{0,34 \times 1,0.10^{-3}}{22,5.10^{-3}} = 1,5.10^{-2}\ mol.L^{-1}$$

3 Stabilité d'un complexe

Considérons un ion central M donnant avec le ligand L un complexe $[ML_p]$. Ce complexe peut être totalement ou partiellement détruit :

- sous l'action d'un autre ligand L', susceptible de donner avec M un complexe $[ML'_q]$ plus stable que $[ML_p]$;
- sous l'action d'un autre ion central M' susceptible de donner avec L un complexe $[M'L_r]$ plus stable que $[ML_p]$;
- sous l'action d'un acide HA susceptible de protoner le ligand L :



$$L + HA = LH^+ + A^-$$

et donc de provoquer la dissociation du complexe $[ML_p]$.

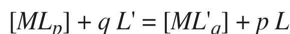
Étudions ces trois cas à l'aide d'exemples. Nous verrons au *chapitre* 18 le cas où le cation M ou le ligand L participent également à des réactions de précipitation.

3.1 • Compétition de ligands pour un même cation central(*)

Soit un ion central M, susceptible de donner le complexe $[ML_p]$ avec le ligand L de constante globale β_p et le complexe $[ML'_q]$ avec le ligand L' de constante globale β'_q. Si l'on ajoute une solution contenant le ligand L' à une solution contenant le complexe $[ML_p]$, il s'établit l'équilibre :

$$[ML_p] + q\,L' = [ML'_q] + p\,L$$

de constante(*) :



$$K^0 = \beta'_q / \beta_p \qquad (17.10)$$

(*) $K^0 = \dfrac{[[ML'_q]] \,.\, [L]^p}{[[ML_p]] \,.\, [L']^q}$,

soit : $K^0 = \dfrac{[ML'_q] \,.\, [L]^p \,.\, [M]}{[L']^q \,.\, [M] \,.\, [ML_p]}$

d'où : $K^0 = \dfrac{\beta'_q}{\beta_p}$

Si K^0 est nettement supérieur à 1 et si le ligand L' est introduit en proportions stœchiométriques ou en excès, le complexe $[ML_p]$ est détruit. Dans le cas contraire, les deux complexes coexistent. Des diagrammes de prédominance en fonction de pM facilitent l'étude de tels systèmes.

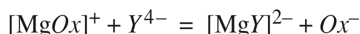
APPLICATION 2

Complexes de l'ion magnésium Mg^{2+}

L'ion magnésium Mg^{2+} *donne avec l'ion oxinate, noté* Ox^-, *un complexe* $[MgOx]^+$ ($\log \beta = 4{,}7$) *et avec l'ion E.D.T.A., noté* Y^{4-}, *un complexe* $[MgY]^{2-}$ ($\log \beta' = 8{,}7$).

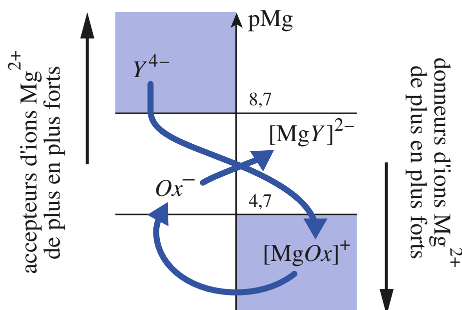
À 10,0 mL *de solution contenant l'ion oxinatomagnésium* (II) $[MgOx]^+$ *à* $0{,}20\ \text{mol.L}^{-1}$, *on ajoute* 10,0 mL *de solution d'E.D.T.A. à* $0{,}20\ \text{mol.L}^{-1}$. *Déterminer la composition de la solution.*

La réaction prépondérante est la réaction entre l'ion oxinatomagnésium (II) et l'ion E.D.T.A. Y^{4-} (*doc.* 19) :



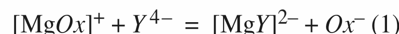
$$[MgOx]^+ + Y^{4-} = [MgY]^{2-} + Ox^-$$

de constante K^0 : $\quad K^0 = \beta' / \beta = 1{,}0 \,.\, 10^4$



Doc. 19 Un diagramme de prédominance tracé en fonction de pMg permet de retrouver le sens d'évolution du système. L'ion Y^{4-} donne avec Mg^{2+} un complexe plus stable que l'ion Ox^-, c'est le plus fort accepteur d'ions Mg^{2+} des deux ligands en compétition.

Faisons le bilan de cette réaction qui est quantitative en n'oubliant pas la dilution qui se produit lors du mélange :



	$[MgOx]^+$	$+\ Y^{4-}$	$=\ [MgY]^{2-}$	$+\ Ox^-$ (1)
c « apportés » (mol.L^{-1})	0,10	0,10	–	–
c à l'équilibre (mol.L^{-1})	ε	ε	0,10	0,10

d'où : $[[MgY]^{2-}] = [Ox^-] = 0{,}10\ \text{mol.L}^{-1}$

et : $\mathbf{[[MgOx]^+ = [Y^{4-}]} = \left(\dfrac{[[MgY]^{2-}] \,.\, [Ox^-]}{K^0}\right)^{1/2}$

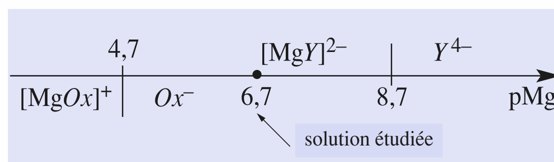
$$\mathbf{= 1{,}0 \,.\, 10^{-3}\ mol.L^{-1}}$$

La concentration en ion Mg^{2+} peut se déterminer à l'aide de la constante de formation de l'un ou l'autre des deux complexes ; par exemple :

$$\mathbf{[Mg^{2+}]} = \left(\dfrac{[[Mg\,Ox]^+]}{\beta \,.\, [Ox^-]}\right)^{1/2} \mathbf{= 2{,}0 \,.\, 10^{-7}\ mol.L^{-1}}$$

soit : $\quad$ **pMg = 6,7**

En reportant, sur un diagramme de prédominance en pMg $= -\log [Mg^{2+}]$, le point représentatif de la solution, nous vérifions la validité des résultats obtenus et donc de l'hypothèse retenue (*doc.* 20).



Doc. 20 Les ions $[MgY]^{2-}$ et Ox^- sont les espèces prédominantes de la solution à l'équilibre.

pFe
$C_2O_4^{2-}$
9,4
$[FeC_2O_4]^+$
SCN^-
3,0
$[FeSCN]^{2+}$
accepteurs d'ions Fe^{3+} de plus en plus forts
donneurs d'ions Fe^{3+} de plus en plus forts

Doc. 21 La réaction qui se produit est quantitative :

$K^0 = 10^{(9,4-3,0)} = 2,5 \, . \, 10^6$

(*) $K^0 = \dfrac{[M'L_q]^p \, . \, [M]^q}{[ML_p]^q \, . \, [M']^p}$

soit : $K^0 = \dfrac{[M'L_q]^p \, . \, [M]^q \, . \, ([L]^p)^q}{[M']^p \, . \, ([L]^q)^p \, . \, [ML_p]^q}$

d'où : $K^0 = \dfrac{(\beta'_q)^p}{(\beta_p)^q}$

Un diagramme analogue à celui du *document* 19 permet d'interpréter l'expérience réalisée au *paragraphe* 1.1.

L'ion Fe^{3+} donne avec l'ion oxalate $C_2O_4^{2-}$ un complexe plus stable que celui qu'il donne avec l'ion thiocyanate SCN^-. Aussi la réaction d'équation :

$$\underset{\text{rouge}}{[FeSCN]^{2+}} + C_2O_4^{2-} = \underset{\text{vert pâle}}{[FeC_2O_4]^+} + SCN^-$$

a-t-elle une constante K^0 très supérieure à 1 (*doc.* 21).

***Pour s'entraîner :* ex. 12 et 13**

3.2 • Compétition de plusieurs cations centraux pour un même ligand

Soit un ligand L, susceptible de donner le complexe $[ML_p]$ avec l'ion central M de constante globale β_p, et le complexe $[M'L_q]$, avec l'ion central M' de constante globale β'_q .

Si l'on ajoute une solution contenant l'ion central M' à une solution contenant le complexe $[ML_p]$, il s'établit l'équilibre :

$$q\,[ML_p] + p\,M' = p\,[M'L_q] + q\,M$$

de constante(*) :

$$\boldsymbol{K^0 = (\beta'_q)^p / (\beta_p)^q} \qquad \textbf{(17.11)}$$

Si K^0 est nettement supérieur à 1 et si l'ion central M' est introduit en proportions stœchiométriques ou en excès, le complexe $[ML_p]$ est détruit. Dans le cas contraire, les deux complexes coexistent. Des diagrammes de prédominance en fonction de pL facilitent l'étude de tels systèmes.

APPLICATION 3

Complexes de l'ion E.D.T.A. Y^{4-}

L'ion E.D.T.A. Y^{4-} *donne des complexes avec l'ion calcium* ($\log \beta([CaY]^{2-}) = 10,6$) *et avec l'ion magnésium* ($\log \beta'([MgY]^{2-}) = 8,7$).

À 10,0 mL *de solution contenant le complexe* $[MgY]^{2-}$ *à* 0,20 mol . L^{-1}*, on ajoute* 10,0 mL *de solution de chlorure de calcium à* 0,20 mol . L^{-1}*. Quelle est la composition de la solution à l'équilibre ?*

pY
Ca^{2+}
10,6
$[CaY]^{2-}$
Mg^{2+}
8,7
$[MgY)]^{2-}$
accepteurs d'ions Y^{4-} de plus en plus forts
donneurs d'ions Y^{4-} de plus en plus forts

Doc. 22 L'ion Ca^{2+} donne avec Y^{4-} un complexe plus stable que l'ion Mg^{2+}, c'est le plus fort accepteur d'ions Y^{4-} des deux cations en compétition.

La réaction qui se produit est la réaction entre le complexe $[MgY]^{2-}$ et l'ion calcium (*doc.* 22) :

$$[MgY]^{2-} + Ca^{2+} = [CaY]^{2-} + Mg^{2+} \qquad (1)$$

de constante de réaction $K^0 = \beta / \beta' = 10^{1,9} = 79$; la réaction n'est pas quantitative.

Déterminons la composition du système correspondant en n'oubliant pas la dilution qui se produit lors du mélange.

	$[MgY]^{2-}$	$+ \; Ca^{2+}$	$= [CaY]^{2-}$	$+ \; Mg^{2+}$
c « apportées » (mol . L^{-1}) :	0,10	0,10		
c à l'équilibre (mol . L^{-1}) :	$0,10 - \xi_{V,éq}$	$0,10 - \xi_{V,éq}$	$\xi_{V,éq}$	$\xi_{V,éq}$

À l'équilibre : $Q_{éq} = K^0 = \dfrac{\xi_{V,éq}^2}{(0,10 - \xi_{V,éq})^2}$

d'où : $\xi_{V,éq} = 9,0 \, . \, 10^{-2}$ mol . L^{-1}

soit : $\boldsymbol{[[CaY]^{2-}] = [Mg^{2+}] = 9,0 \, . \, 10^{-2}}$ **mol . L^{-1}**

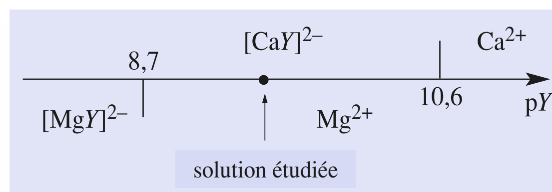
et : $\boldsymbol{[[MgY]^{2-}] = [Ca^{2+}] = 1,0 \, . \, 10^{-2}}$ **mol . L^{-1}**

La concentration en ion Y^{4-} se détermine à l'aide de la constante de formation de l'un des complexes, par exemple :

$$[Y^{4-}] = \frac{[[MgY]^{2-}]}{\beta' \, . \, [Mg^{2+}]} = \frac{10^{-8,7}}{9} = 2,2 \, . \, 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$$

soit : **pY = 9,65**

En reportant, sur un diagramme de prédominance en pY = – log [Y^{4-}], le point représentatif de la solution, il est possible de vérifier la validité des résultats obtenus et donc de l'hypothèse retenue (*doc.* 23).



Doc. 23 Les ions $[CaY]^{2-}$ et Mg^{2+} sont les espèces prédominantes de la solution à l'équilibre.

***Pour s'entraîner :* ex. 14**

(*) $$K^0 = \frac{[M] \, . \, [HL^+]^p}{[ML_p] \, . \, [H_3O^+]^p}$$

soit :

$$K^0 = \frac{[M] \, . \, [L]^p}{[ML_p]} \times \frac{[HL^+]^p}{[H_3O^+]^p \, . \, [L]^p}$$

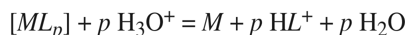
$$K^0 = \frac{1}{\beta_p \, . \, (K_A)^p}$$

3.3 • Compétition d'un ion métallique et de l'ion hydronium pour un ligand

Soit un ligand L susceptible de donner le complexe $[ML_p]$ avec l'ion central M de constante globale β_p.

Le ligand L possède nécessairement un doublet non liant ; c'est donc une base, susceptible de fixer un proton. C'est la base conjuguée de l'acide faible LH^+ de constante K_A.

Si l'on ajoute une solution d'acide fort à une solution contenant le complexe $[ML_p]$, il s'établit l'équilibre :



$$[ML_p] + p \, H_3O^+ = M + p \, HL^+ + p \, H_2O$$

de constante(*) :
$$\boldsymbol{K^0 = \frac{1}{\beta_p \, . (K_A)^p}} \qquad \textbf{(17.12)}$$

Si K^0 est nettement supérieur à 1 et si l'acide fort est introduit en proportions stœchiométriques ou en excès, le complexe $[ML_p]$ est détruit. Dans le cas contraire, les différentes espèces coexistent.

APPLICATION 4

Dissociation du complexe $[CeF]^{2+}$ en milieu acide

À V_1 = 10,0 mL *de solution de fluorure de sodium* NaF *à* C_1 = 0,20 mol.L^{-1}, *on ajoute* V_2 = 10,0 mL *de solution de sulfate de cérium* (III) $Ce_2(SO_4)_3$ *à* C_2 = 0,10 mol.L^{-1}.

À la solution obtenue, on ajoute sans dilution une quantité n d'acide chlorhydrique HCl *jusqu'à ce que 50 % du cérium* (III) *soit complexé.*

1) *Déterminer les concentrations de* Ce^{3+}, F^-, $[CeF]^{2+}$ *dans la solution avant l'ajout de l'acide chlorhydrique.*

2) *Déterminer ces mêmes concentrations après l'ajout de l'acide chlorhydrique.*

3) *En déduire le* pH *de la solution et la valeur de n.*

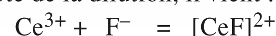
Données : log $\beta([CeF]^{2+})$ = 4,1 ; pK_A (HF / F^-) = 3,2.

1) Lors du mélange de V_1 et V_2, il se produit une réaction entre l'ion cérium (III) et l'ion fluorure selon l'équation :



$$Ce^{3+} + F^- \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} [CeF]^{2+} \qquad (1)$$

de constante de réaction $\beta = 10^{4,1} = 1,3 \, . \, 10^4$. La réaction est quantitative ; faisons le bilan de cette réaction. En tenant compte de la dilution, il vient :



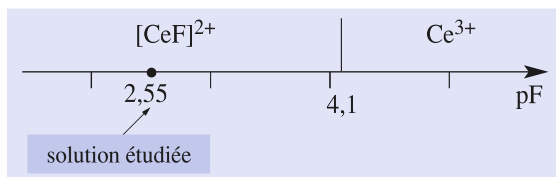
	Ce^{3+} +	F^-	= $[CeF]^{2+}$
c « apportées » (mol.L^{-1})	0,10	0,10	
c à l'équilibre (mol.L^{-1})	ε	ε	0,10

À l'équilibre : $[[CeF]^{2+}]$ = 0,10 mol.L^{-1}

et : $$\varepsilon = [Ce^{3+}] = [F^-] = \left(\frac{[[CeF]^{2+}]}{\beta}\right)^{1/2}$$

soit : $[Ce^{3+}] = [F^-] = 2,8 \, . \, 10^{-3}$ mol.L^{-1}

c'est-à-dire : **pF** = – log [F^-] = **2,55** (*doc*. 24)




Doc. 24 L'ion $[CeF]^{2+}$ est l'espèce prédominante de la solution à l'équilibre.

2) L'ajout d'acide chlorhydrique provoque la protonation de l'ion fluorure ce qui déplace l'équilibre ci-dessus dans le sens inverse ou sens **2** et provoque la dissociation du complexe. L'équation de cette réaction s'écrit :

$$[CeF]^{2+} + H_3O^+ \quad = \quad Ce^{3+} + HF + H_2O \qquad (2)$$

Sa constante vaut :

$$K^0 = 1/(\beta \,.\, K_A) = 0{,}13$$

La réaction n'est pas quantitative, cependant l'ajout d'un excès d'acide chlorhydrique déplace cet équilibre dans le sens **1**.

Lorsque 50 % d'ions cérium (III) sont complexés :

$$\mathbf{[Ce^{3+}] = [[CeF]^{2+}] = 0{,}050\ mol\,.\,L^{-1}}$$

Le système se situe à la frontière entre ces deux espèces et pF = pK_d = log β = 4,1.

Soit : **[F^-] =** $10^{-4,1}$ **= 7,9 . 10^{-5} mol . L^{-1}**

3) En écrivant la conservation de l'élément fluor, il vient :

$$[HF] = [F^-]_0 - [F^-] - [[CeF]^{2+}] = 0{,}05\ mol\,.\,L^{-1}$$

Le pH de la solution se détermine à l'aide de la relation :

$$pH = pK_A + \log\left(\frac{[F^-]}{[HF]}\right)$$

soit : pH = 0,40 et $[H_3O^+] = 0{,}40\ mol\,.\,L^{-1}$

• n est la quantité d'ions H_3O^+, introduits dans la solution :

$$n = n(H_3O^+)_{introduits}$$
$$= n(H_3O^+)_{ayant\ réagi\ selon\ (2)} + n(H_3O^+)_{libre}$$

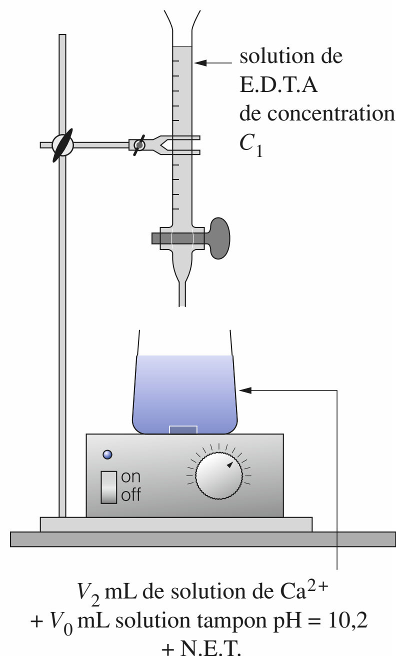
d'où : $n = n(HF) + n(H_3O^+)_{libre}$

soit : $n = (V_1 + V_2)\,([HF] + [H_3O^+])$

d'où : $\mathbf{n = 9{,}0\ mmol}$

Pour s'entraîner : **ex. 15**

4 Titrages complexométriques



V_2 mL de solution de Ca^{2+}
+ V_0 mL solution tampon pH = 10,2
+ N.E.T.

Doc. 25 Dispositif expérimental pour le titrage d'une solution d'ions Ca^{2+} par une solution d'E.D.T.A.

Comme les titrages acido-basiques, les titrages complexométriques seront plus particulièrement étudiés en travaux pratiques. Dans ce paragraphe, nous allons présenter un exemple très classique de titrage complexométrique.

La **réaction de complexation** mise en jeu pour le titrage doit être **unique**, c'est la raison pour laquelle les systèmes où ne peuvent se former qu'un seul complexe sont les plus souvent utilisés.

Cette réaction doit être également **quantitative** et **rapide**.

La fin de la réaction de titrage ou **équivalence** est le plus souvent déterminée à l'aide **d'indicateurs colorés spécifiques**. Ce sont généralement des couples ligand-donneur de ligand, L' / ML', dont les deux formes ont des teintes différentes.

L'ion E.D.T.A, Y^{4-}, donnant avec de très nombreux cations métalliques, des complexes dont la réaction de formation répond à ces critères, est souvent utilisé pour des titrages complexométriques ; aussi allons-nous étudier le titrage d'une solution d'ion calcium par une solution d'E.D.T.A.

4.1 • Principe du titrage, conséquences

Une solution d'E.D.T.A., de concentration C_1 connue, est ajoutée à la burette à un volume précis V_2 de solution contenant des ions calcium à la concentration C_2 à déterminer (*doc*. 25).

La réaction de titrage peut-être schématisée par l'équation :

$$Ca^{2+} + Y^{4-} \; = \; [CaY]^{2-} \qquad (1)$$


sa constante valant $K^0 = \beta = 10^{10,6} = 4{,}0\,.\,10^{10}$, elle est quantitative.

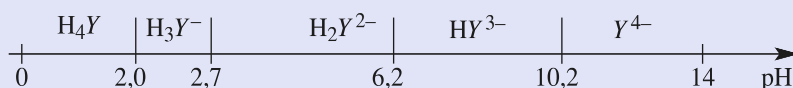
À l'équivalence : $n_0(\mathrm{Ca}^{2+}) = n(Y^{4-})_{\text{versé à l'équivalence}}$

soit : $C_2 . V_2 = C_1 . V_{1\text{éq}}$

Les réactifs et produits de la réaction de titrage étant incolores, un *indicateur de fin de réaction*, ici le *noir ériochrome* T(N.E.T.), est nécessaire pour repérer l'équivalence.

L'E.D.T.A., ou ion éthylènediaminetétraacétate Y^{4-}, est une tétrabase correspondant au tétraacide H_4Y de $pK_{Ai} = 2,0$; $2,7$; $6,2$ et $10,2$ (*doc.* 26).

Doc. 26 Domaines de prédominance de l'acide éthylènediaminetétraacétique H_4Y.



Afin que le titrage ne soit pas perturbé par d'éventuelles réactions acido-basiques auxquelles participerait l'ion Y^{4-}, la solution dosée est tamponnée.

L'efficacité de l'indicateur coloré dépend du pH de la solution dosée, l'expérience montre que c'est au voisinage de pH = 10 que le titrage est le plus précis.
Nous admettrons, pour simplifier, que la solution est tamponnée à $\mathrm{pH} = pK_{A4} = 10,2$.
Un mélange ion ammonium-ammoniac NH_4^+ / NH_3 est généralement utilisé pour réaliser la solution tampon.

Remarques

• La solution titrante d'E.D.T.A. est préparée au laboratoire à partir du composé solide Na_2H_2Y beaucoup plus soluble que Na_4Y. Cependant à pH = 10,2 la solution titrante est un mélange équimolaire d'ions Y^{4-} et HY^{3-}.
• Lors de l'ajout de la solution d'E.D.T.A. deux réactions se produisent en présence du tampon NH_4^+ / NH_3 :



$$\mathrm{Ca}^{2+} + Y^{4-} = [\mathrm{Ca}Y]^{2-} \qquad (1)$$

de constante $K_1^0 = \beta = 4,0 . 10^{10}$

et



$$\mathrm{Ca}^{2+} + \mathrm{H}Y^{3-} + \mathrm{NH_3} = [\mathrm{Ca}Y]^{2-} + \mathrm{NH_4^+} \qquad (2)$$

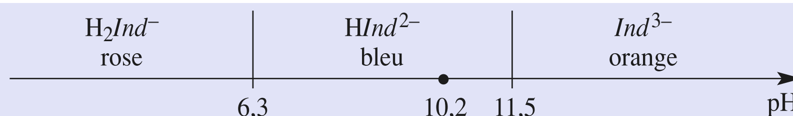
de constante $K_2^0 = \dfrac{\beta . K_{A4}}{K_A(NH_4^+ / NH_3)} = 4,0 . 10^9$

Ces deux réactions étant quantitatives, nous admettrons pour simplifier l'écriture que la réaction de titrage peut être représentée par la seule écriture de (1).

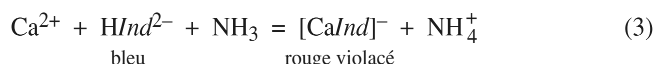
4.2 • Détermination de l'équivalence

L'indicateur de fin de réaction utilisé pour repérer l'équivalence de ce titrage est généralement le *noir ériochrome T (N.E.T.)*. C'est un triacide H_3Ind, dont la première acidité est forte, les deux autres ayant pour pK_{Ai} : 6,3 et 11,5. La couleur de cet indicateur dépend du pH (*doc.* 27). À pH = 10,2, le noir ériochrome *T* est bleu, couleur de l'espèce $HInd^{2-}$.

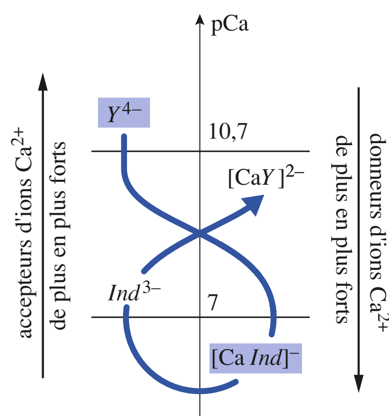
Doc. 27 Domaines de prédominance et teintes du noir ériochrome *T*, H_3Ind.



Cet indicateur donne avec les ions calcium un complexe de couleur rouge violacé selon la réaction d'équation :



$$\mathrm{Ca}^{2+} + \underset{\text{bleu}}{\mathrm{H}Ind^{2-}} + \mathrm{NH_3} = \underset{\text{rouge violacé}}{[\mathrm{Ca}Ind]^{-}} + \mathrm{NH_4^+} \qquad (3)$$



Doc. 28 Compétition entre les ligands Y^{4-} et Ind^{3-}.

Pour réaliser le titrage, on introduit initialement un volume précis V_2 de solution contenant des ions calcium Ca^{2+} à doser, un volume V_0 de solution tampon de pH = 10,2 et quelques gouttes de solution de noir ériochrome T.

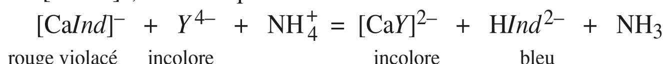
Le complexe $[CaInd]^-$ se forme : la solution est alors rouge violacé.

Lors de l'ajout de la solution titrante d'E.D.T.A., les ions Y^{4-} réagissent avec les ions Ca^{2+} libres, selon l'équation :



$$Ca^{2+} + Y^{4-} = [CaY]^{2-} \qquad \beta = 10^{10,7}$$

Puis, lorsque tous les ions Ca^{2+} libres ont réagi, l'ion E.D.T.A. Y^{4-} réagit avec le complexe $[CaInd]^-$, selon l'équation :



$$\underset{\text{rouge violacé}}{[CaInd]^-} + \underset{\text{incolore}}{Y^{4-}} + NH_4^+ = \underset{\text{incolore}}{[CaY]^{2-}} + \underset{\text{bleu}}{HInd^{2-}} + NH_3$$

Lorsque $[HInd^{2-}] > 10\,.\,[[CaInd]^-]$, la solution est bleue ; on peut alors considérer que tous les ions calcium initialement introduits ont réagi et que l'équivalence est atteinte. Le repérage de l'équivalence est un exemple concret de compétition entre deux ligands Y^{4-} et Ind^{3-} pour un même cation, l'ion Ca^{2+} (*doc.* 28).

Remarques

• Le complexe $[MgInd]^-$ a une teinte rouge violacé beaucoup plus vive que celle de $[CaInd]^-$; aussi sa présence, même à l'état de trace, facilite-t-elle le repérage de l'équivalence.

• Il est possible de tracer, à l'aide de logiciels de simulation, les graphes $pL = f(V)$ ou $pM = f(V)$ pour ces titrages.
Il suffit, comme pour les titrages acido-basiques, d'établir des tableaux d'avancement et de considérer les différens cas : $V = 0$; $0 < V < V_E$; $V = V_E$; $V > V_E$
De tels tracés ne sont intéressants que s'il est possible de les comparer à des graphes expérimentaux ; ce n'est le cas que lorsque des électrodes spécifiques peuvent être utilisées pour mesurer pL ou pM, ce qui est assez rare.
En revanche, la simulation de titrages complexométriques à l'aide de logiciels appropriés permet d'interpréter des phénomènes expérimentaux en particulier lorsque d'autres réactions (acido-basiques, précipitations, …) se produisent simultanément (*cf.* chap. 18).

(*) Deux ions métalliques sont titrés séparément par un ligand L si les constantes de formation des deux complexes susceptibles de se former sont telles que :

$$\Delta pK_{fi} \geqslant 4$$

APPLICATION 5

Dureté d'une eau

On dose, en présence d'une solution tampon de pH = 10,2, $V_1 = 50$ mL *d'eau minérale contenant des ions calcium et magnésium, par une solution d'E.D.T.A. de concentration* $C_2 = 1{,}0\,.\,10^{-2}$ mol . L^{-1}.

Le volume versé à l'équivalence est $V_{2éq} = 8{,}6$ mL .

Données :

$\log \beta(CaY^{2-}) = 10{,}6$ *et* $\log \beta'(MgY^{2-}) = 8{,}7$.

1) *Quelle est la concentration globale* C_1 *en ions magnésium et calcium de cette eau ?*

2) *La dureté d'une eau est donnée :*

– soit par sa concentration C totale en ions magnésium et calcium (généralement exprimée en mmol . L^{-1}*) ;*

– soit par son degré hydrotimétrique °TH*, défini par :*

$$1\ °TH = 10\,.\,C \quad \text{avec } C \text{ en mmol . L}^{-1}$$

Quelle est la dureté de l'eau analysée exprimée dans ces unités ?

1) Vu les valeurs de β et β', les ions calcium et magnésium sont tous deux dosés lors de ce titrage(*) ; aussi, à l'équivalence a-t-on :

$$n_0(Ca^{2+}) + n_0(Mg^{2+}) = n(\text{E.D.T.A.})_{\text{versé}}$$

d'où : $$C_1\,.\,V_1 = C_2\,.\,V_{2éq}$$

soit : $$\mathbf{C_1} = \frac{C_2\,.\,V_{2éq}}{V_1} = \mathbf{1{,}7\,.\,10^{-3}\ mol\,.\,L^{-1}}$$

2) La dureté de l'eau analysée est donc égale à 1,7 mmol . L^{-1} d'ions Mg^{2+} ou Ca^{2+}, ou égale à **17 °TH**.

Pour s'entraîner : **ex. 16**

CQFR

Définition d'un complexe

Un complexe est un édifice polyatomique constitué d'un atome ou d'un cation central auquel sont liés des molécules ou des ions appelés ligands. Le complexe ML_n est un donneur de ligands L alors que le métal ou l'ion métallique M en est un accepteur.

Équilibres de complexation

• Le ligand, le cation métallique et le complexe sont en équilibre selon l'équation :



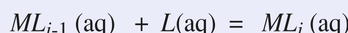
$$M\,(aq) + n\,L\,(aq) = ML_n\,(aq)$$

de constante d'équilibre en solution aqueuse diluée, telle que à l'équilibre :

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M].[L]^n}$$

β_n est appelée constante globale de formation ou constante de stabilité du complexe.

• Pour la formation du complexe ML_i par la réaction d'équation :



$$ML_{i-1}\,(aq) + L(aq) = ML_i\,(aq)$$

on définit la constante de formation successive K_{fi} et la constante de dissociation successive K_{di} :

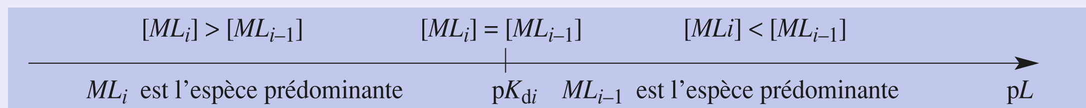
$$K_{fi} = \frac{1}{K_{di}} = \frac{[ML_i]}{[ML_{i-1}].[L]}$$

Domaines de prédominance

• De l'expression de K_{fi} on tire la relation :

$$pL = -\log[L] = \log K_{fi} + \log\left(\frac{[ML_{i-1}]}{[ML_i]}\right) = pK_{di} + \log\left(\frac{[ML_{i-1}]}{[ML_i]}\right)$$

Le diagramme de prédominance des espèces **en fonction de p*L*** s'en déduit :



• Soit un cation métallique M et un ligand L ne formant, en solution aqueuse, que le complexe ML selon la réaction d'équation :



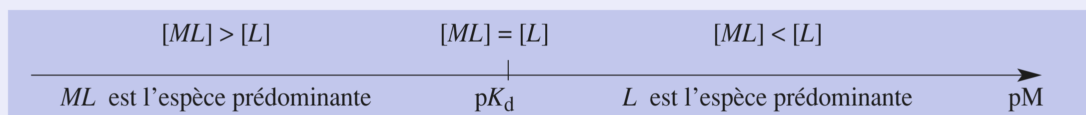
$$M\,(aq) + L\,(aq) = ML\,(aq)$$

La constante d'équilibre de cette réaction en solution aqueuse diluée, est telle que :

$$K_f = \frac{1}{K_d} = \frac{[ML]}{[M].[L]}$$

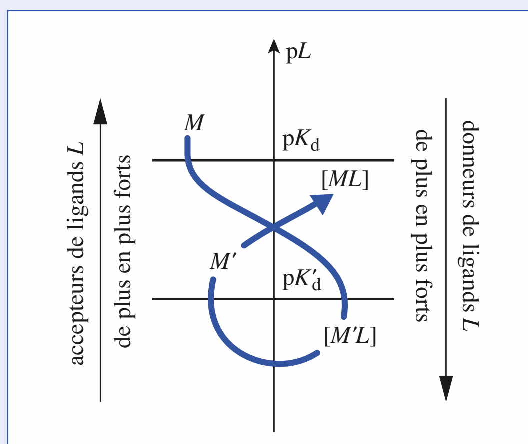
soit : $$pM = -\log[M] = \log K_f + \log\left(\frac{[L]}{[ML]}\right) = pK_{di} + \log\left(\frac{[L]}{[ML]}\right)$$

Le diagramme de prédominance des espèces **en fonction de p*M*** s'en déduit :

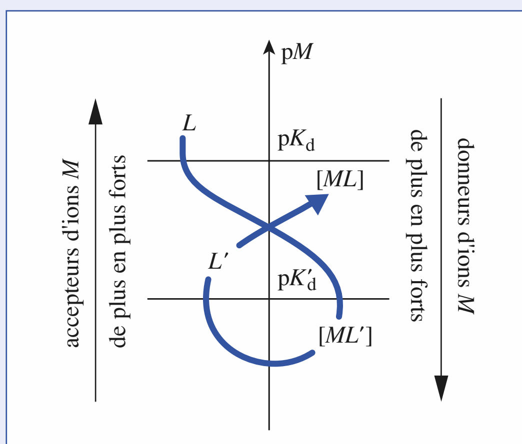


Réactions compétitives entre complexes, cations métalliques et ligands

L'utilisation des domaines de prédominance facilite l'étude des réactions compétitives entre complexes, cations métalliques et ligands (*doc*. 1 et 2).



Doc. 1 La réaction $M + M'L = M' + ML$ a une constante d'équilibre $K^0 = K_f / K'_f$ supérieure à 1.

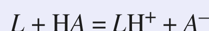


Doc. 2 La réaction $L + ML' = L' + ML$ a une constante d'équilibre $K^0 = K_f / K'_f$ supérieure à 1.

Facteurs influençant la complexation

Un comple [ML_p] peut être totalement ou partiellement détruit :

- sous l'action d'un autre ligand L', susceptible de donner avec M un complexe [ML'_q] plus stable que [ML_p] ;
- sous l'action d'un autre ion central M' susceptible de donner avec L un complexe [$M'L_r$] plus stable que [ML_p] ;
- sous l'action d'un acide HA susceptible de protoner le ligand L :



$$L + \mathrm{H}A = L\mathrm{H}^+ + A^-$$

et donc de provoquer la dissociation du complexe [ML_p].

Titrage d'un cation métallique par l'E.D.T.A. Y4–

Dans une solution tampon de pH approprié l'E.D.T.A. Y^{4-} réagit avec le cation M^{n+} (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, …) à doser, en présence d'un indicateur coloré, *Ind*.

Cet indicateur forme avec M^{n+} un complexe coloré, soit $[MInd]^{n+}$, qui peut être détruit par Y^{4-}.

Ind et $[MInd]^{n+}$ ayant des teintes différentes, l'équivalence du titrage est repéré par le changement de teinte de la solution.

Applications directes du cours

1 Formation de complexes

1 • Soit les espèces suivantes : $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$; $[Co(NH_3)_6]^{3+}$; $[Ag(CN)_2]^-$; $[Fe(CN)_6]^{3-}$; $[Fe(CN)_6]^{4-}$; Cu^+ ; Cu^{2+} ; Co^{2+} ; Co^{3+} ; Ag^+ ; Fe^{3+}.

a. L'ammoniac et l'ion cyanure sont des ligands monodentates ; justifier cette affirmation.

b. Former tous les couples donneur-accepteur de ligands possibles avec ces espèces.
c) Donner l'expression de la constante globale β_n de chacun des complexes ainsi repérés.

2 • L'ion oxalate ou éthanedioate $C_2O_4^{2-}$, soit $^-O_2C{-}CO_2^-$ est un ligand bidentate ; il donne :
– avec les ions strontium (II) Sr^{2+} un complexe d'indice de coordination 2 ;
– avec les ions cadmium (II) Cd^{2+} un complexe d'indice de coordination 4 ;
– avec les ions aluminium (III) Al^{3+} un complexe d'indice de coordination 6.

a. Préciser le sens des termes : *bidentate* et *indice de coordination*.

b. Écrire la formule des trois complexes considérés.

c. Donner l'expression de la constante globale de formation β_n de chacun de ces complexes.

2 Complexes ion fer (III) – ion fluorure

L'ion fluorure donne avec l'ion Fe^{3+} quatre complexes successifs d'indice de coordination 1, 2, 3 et 4.
Les constantes globales de formation β_i sont telles que :
$\log \beta_1 = 6{,}0$; $\log \beta_2 = 10{,}7$; $\log \beta_3 = 13{,}7$ et $\log \beta_4 = 16{,}1$.

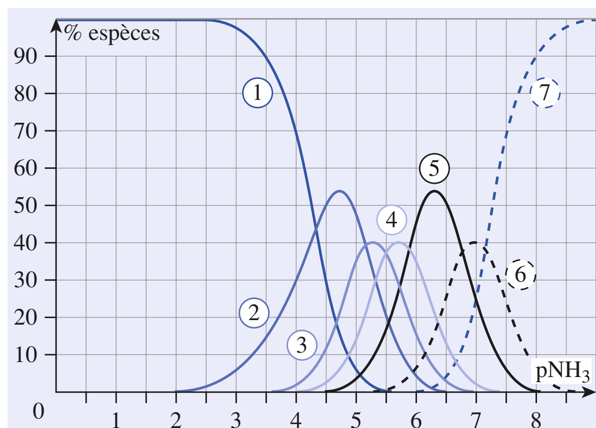
1 • Donner l'expression des constantes de dissociation successives K_{di} des quatre complexes ; déterminer numériquement ces constantes.

2 • Tracer le diagramme de prédominance en fonction de $pF = -\log [F^-]$.

3 • On considère une solution obtenue en mélangeant une solution de sulfate de fer (III) et une solution de fluorure de sodium. Déterminer l'espèce majoritaire dans la solution si :
a) $pF = 4{,}1$; **b)** $[F^-] = 3{,}5 \,.\, 10^{-3}$ mol.L^{-1}.

3 Complexes ion cobalt (III) – ammoniac

Le graphe ci-après donne le diagramme de distribution des espèces pour les complexes amminecobalt (III) en fonction de $pNH_3 = -\log[NH_3]$, les indices de coordination allant de 1 à 6. Les courbes tracées représentent le pourcentage de chacune des espèces contenant du cobalt (III) lorsque pNH_3 varie.



1 • Le numéro atomique du cobalt est $Z = 27$.
a. En utilisant la règle des dix-huit électrons, justifier l'existence de $[Co(NH_3)_6]^{3+}$.
b. Indiquer sa structure géométrique.

2 • Indiquer à quelles espèces se rapportent les diverses courbes tracées.

3 • Déterminer, à partir du graphe et en justifiant la méthode utilisée, les constantes de formation successives K_{fi}. En déduire les constantes globales de formation de chacun des complexes.

4 • On considère une solution obtenue en mélangeant une solution de sulfate de cobalt (III) et une solution d'ammoniac. Déterminer, à partir du graphe, la composition de la solution pour :
a. $pNH_3 = 5{,}0$; **b.** $[NH_3] = 3{,}5 \,.\, 10^{-4}$ mol.L^{-1}.

4 *Dismutations de complexes

L'ion argent (I) donne avec l'ion glycinate $C_2NH_4O_2^-$, noté gly^-, deux complexes :
$[Ag(gly)]$ ($\log \beta_1 = 3{,}5$) et $[Ag(gly)_2]^-$ ($\log \beta_2 = 8{,}4$).

1 • Déterminer les constantes successives de dissociation des deux complexes.

2 • Tracer le diagramme de prédominance en fonction de $pgly = -\log [gly]$.

3 • En déduire que l'un des complexes se dismute, c'est-à-dire qu'il donne naturellement deux espèces, l'une d'indice de coordination plus grand que le sien, et l'autre moins grand. Calculer la constante de cette dismutation. **SOS**

SOS : *Revoir si nécessaire le cas des complexes argent (I)-ammoniac (doc. 5).*

5 Complexe oxyquinoléatoplomb (II)

L'ion oxyquinoléate $C_9H_6NO^-$, notée Oq^-, donne avec les ions plomb (II) un complexe $[PbOq]^+$ de constante de formation β, avec $\log \beta = 9{,}0$.

1 • On prépare 250 mL de solution en dissolvant $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol d'oxyquinoléate de sodium Na*Oq* et $5{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol de nitrate de plomb (II) $Pb(NO_3)_2$. Déterminer la composition de la solution à l'équilibre.

2 • Même question pour 200 mL de solution préparée en dissolvant $m_1 = 1{,}67$ g d'oxyquinoléate de sodium et $m_2 = 1{,}32$ g de nitrate de plomb (II). **SOS**

SOS : *Calculer les masses molaires des sels qui ont été dissous pour préparer cette solution.*

6 Complexe salicylatoaluminium (III)

On mélange 50,0 mL de solution de salicylate de sodium $Na_2C_7H_4O_3$ de concentration C_1 avec 50,0 mL de solution de sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3$ de concentration C_2.

On notera sal^{2-} l'ion salicylate. Sachant que $\log \beta([Al(sal)]^+) = 14{,}1$, déterminer la composition de la solution obtenue dans les trois cas suivants : **SOS**

a. $C_1 = 4{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol.L^{-1} et $C_2 = 6{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol.L^{-1} ;
b. $C_1 = 8{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol.L^{-1} et $C_2 = 4{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol.L^{-1} ;
c. $C_1 = 6{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol.L^{-1} et $C_2 = 2{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol.L^{-1} .

SOS : *Pour calculer les concentrations apportées, prendre en compte la dilution lors du mélange et la formule des sels dissous, en particulier* $Al_2(SO_4)_3$.

7 Complexe thiosulfatofer (III)

Déterminer la composition de la solution obtenue en mélangeant 20,0 mL de solution de nitrate de fer (III) à $2{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol.L^{-1} et 20,0 mL de solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ à $3{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol.L^{-1}.

Donnée : $\log \beta([FeS_2O_3]^+) = 2{,}1$.

8 Complexe perchloratofer (III)

On prépare 100 mL de solution en dissolvant, dans de l'eau, une quantité n_1 de nitrate de fer (III) et une quantité n_2 de perchlorate de sodium $NaClO_4$. Déterminer la composition de la solution dans les trois cas suivants :

a. $n_1 = 2{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol et $n_2 = 3{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol ;
b. $n_1 = 2{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol et $n_2 = 2{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol ;
c. $n_1 = 3{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol et $n_2 = 2{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol .

Donnée : $\log \beta([FeClO_4]^{2+}) = 1{,}15$.

9 Complexes de l'ion manganèse (II) avec les ions oxalate

L'ion Mn^{2+} donne avec les ions oxalate $C_2O_4^{2-}$ deux complexes : $[Mn(C_2O_4)]$ et $[Mn(C_2O_4)_2]^{2-}$ tels que $\log \beta_1 = 3{,}82$ et $\log \beta_2 = 5{,}25$.

1 • Nommer ces deux complexes.

2 • Tracer le diagramme de prédominance des espèces en fonction de $pL = -\log([C_2O_4^{2-}])$.

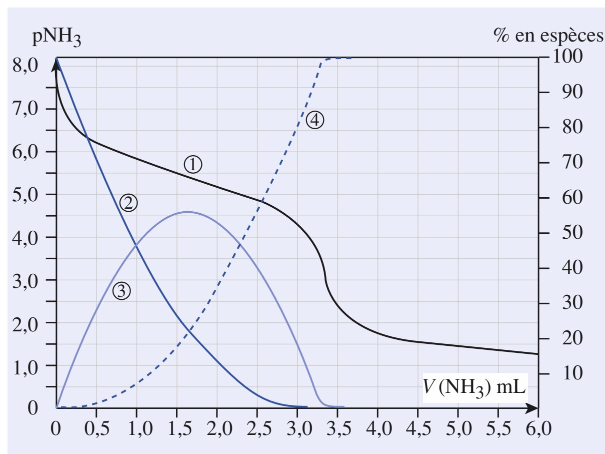
3 • Déterminer la composition de la solution obtenue en dissolvant dans 100 mL d'eau une quantité n_1 de sulfate de manganèse (II) et une quantité n_2 d'oxalate de sodium dans les deux cas suivants :

a. $n_1 = 4{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol et $n_2 = 2{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol ;
b. $n_1 = 2{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol et $n_2 = 8{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol . **SOS**

SOS : *Vu les valeurs de* β_1 *et* β_2, *considérer qu'une fois formé, l'ion* $[Mn(C_2O_4)_2]^{2-}$ *se dissocie partiellement en* $[MnC_2O_4]$ *et* $C_2O_4^{2-}$.

10 Complexes du cuivre (I)

Le *document* ci-après représente l'évolution de $pNH_3 = -\log[NH_3]$ et du pourcentage des espèces Cu^+, $[CuNH_3]^+$ et $[Cu(NH_3)_2]^+$ lors de l'addition d'un volume $V(NH_3)$ d'une solution d'ammoniac à 0,30 mol.L^{-1} à un volume $V = 10{,}0$ mL d'une solution contenant des ions cuivre (I) à 0,050 mol.L^{-1} .



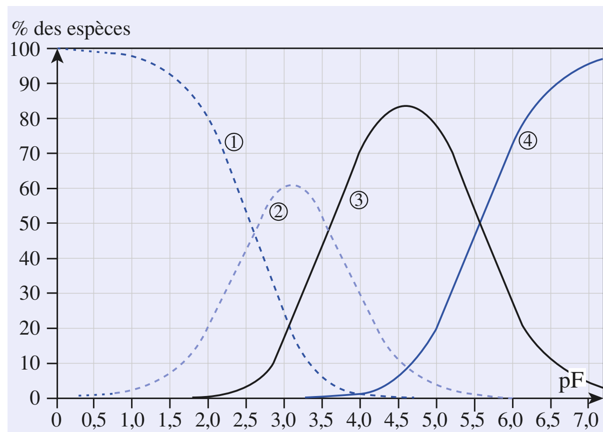
1 • Identifier chacun des graphes.

2 • En déduire, par simple lecture sur le graphe, les constantes de formation successives des deux complexes.

3 • Déterminer la composition de la solution lorsque :
a. $V(NH_3) = 1{,}5$ mL ; **b.** $V(NH_3) = 3{,}0$ mL .

11 Complexes du fer (III) avec les ions fluorure

Le *document* ci-dessous représente l'évolution en fonction de $pF = -\log[F^-]$ du pourcentage des espèces F^-, Fe^{3+}, $[FeF]^{2+}$ et $[FeF_2]^+$ lors de l'addition d'une solution de fluorure de sodium à 0,30 mol.L^{-1} à un volume $V = 10$ mL d'une solution de chlorure de fer (III) à 0,010 mol.L^{-1} .



1 • Identifier chacun des graphes.

2 • En déduire, par simple lecture sur le graphe, les constantes de formations successives des deux complexes.

3 • Déterminer, par le calcul, la composition de la solution obtenue lorsque l'ajout de solution de fluorure de sodium est de 1,0 mL. Vérifier, à l'aide du graphe, la cohérence des résultats obtenus.

12 Complexations compétitives de l'ion cobalt (II)

L'ion cobalt (II) donne avec l'ion oxalate $C_2O_4^{2-}$ un complexe hexacoordiné $[Co(C_2O_4)_3]^{4-}$ tel que $\log \beta_3 = 19{,}2$. Cet ion donne aussi, avec l'éthylènediamine $H_2NCH_2CH_2NH_2$ (noté *en*) un complexe hexacoordiné $[Co(en)_3]^{2+}$ tel que $\log \beta'_3 = 13{,}9$.

1 • Justifier, à partir de la structure des ligands $C_2O_4^{2-}$ et $H_2NCH_2CH_2NH_2$, le fait que les deux complexes soient hexacoordinés. **SOS**

2 • Préciser, sur un schéma, la structure géométrique des ions complexes. Ces ions sont-ils chiraux ?

3 • À 100 mL de solution contenant le complexe $[Co(en)_3]^{2+}$ à la concentration de $2{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol . L^{-1}, on ajoute, sans dilution, $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol d'oxalate de sodium $Na_2C_2O_4$.

a. Écrire l'équation de la réaction qui se produit.

b. Déterminer sa constante.

c. En déduire la composition de la solution.

SOS : *Revoir le* paragraphe 1.1.

13 *Complexations compétitives de l'ion mercure (II)

L'ion mercure (II) donne, avec les ions thiocyanate SCN^-, un complexe tétracoordiné de constante de formation globale $\beta_4 = 10^{21,7}$ et, avec les ions cyanure CN^-, un complexe également tétracoordiné de constante de formation globale $\beta'_4 = 10^{42,5}$.

1 • Écrire les équations de formation globale de ces deux complexes.

2 • On mélange 50,0 mL de solution de nitrate de mercure (II) à $1{,}00 \cdot 10^{-2}$ mol . L^{-1} et 50,0 mL de solution de thiocyanate de potassium à $5{,}00 \cdot 10^{-2}$ mol . L^{-1}. Déterminer la composition du mélange obtenu.

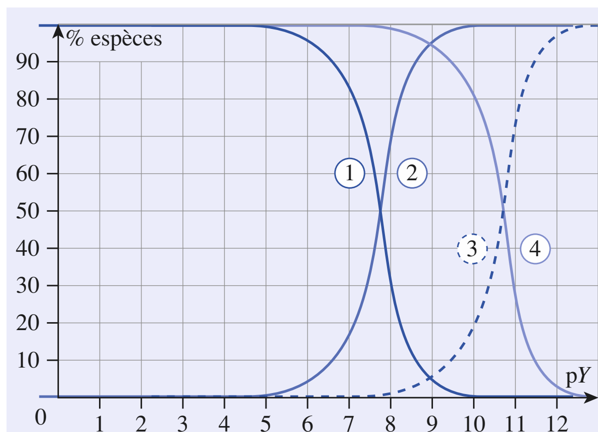
3 • À la solution obtenue au **2**), on ajoute un volume de 100,0 mL de solution de cyanure de potassium de concentration $5{,}00 \cdot 10^{-2}$ mol . L^{-1}.

a. Écrire l'équation de la réaction qui se produit ; déterminer sa constante ;

b. en déduire la composition de la solution finale.

14 *Étude de compétition par simulation

Le *document* ci-après donne le diagramme de distribution des espèces présentes dans une solution obtenue en ajoutant progressivement une solution d'E.D.T.A. contenant des ions complexants notés Y^{4-} à une solution contenant un mélange équimolaire en ions baryum Ba^{2+} et en ions calcium Ca^{2+}. Les courbes représentent le pourcentage de chacune des espèces Ca^{2+}, Ba^{2+}, $[CaY]^{2-}$ et $[BaY]^{2-}$ en fonction de $pY = -\log [Y^{4-}]$. L'expérience montre que le complexe $[CaY]^{2-}$ est plus stable que le complexe $[BaY]^{2-}$.



1 • Indiquer à quelles espèces se rapportent les diverses courbes tracées. **SOS**

2 • En déduire les constantes de formation des deux complexes et tracer un diagramme de prédominance en p*Y*.

3 • Quelle espèce prédomine, dans chaque couple, pour $pY = 7$ et $pY = 10$?

4 • La réaction de l'E.D.T.A. avec les ions Ca^{2+} et Ba^{2+} peut être utilisée pour doser un mélange de ces ions. On considère un mélange équimolaire d'ions Ca^{2+} et Ba^{2+} auquel on ajoute une solution contenant des ions Y^{4-} :

a. Quel ion est dosé en premier ?

b. Est-il possible de doser 95 % de ces ions sans doser plus de 5 % des autres ?

5 • À 100 mL de solution contenant $1{,}0 \,.\, 10^{-3}$ mol de $[BaY]^{2-}$, on ajoute, sans dilution, $1{,}5 \,.\, 10^{-3}$ mol de chlorure de calcium. Quelle est la composition finale du mélange en ions Ca^{2+}, Ba^{2+}, $[CaY]^{2-}$ et $[BaY]^{2-}$?

SOS : *À stœchiométrie identique, plus un complexe est stable, plus son* pK_d *est élevé.*

15 Complexe acétatofer (III) ; influence du pH

On mélange 50,0 mL de solution de nitrate de fer (III) à $0{,}100 \text{ mol} \,.\, L^{-1}$ et 50,0 mL de solution d'acétate de sodium à $0{,}100 \text{ mol} \,.\, L^{-1}$.

1 • Déterminer la composition de la solution à l'équilibre.

2 • On ajoute, sans dilution, de l'acide chlorhydrique.

a. Décrire les phénomènes observés.

b. Calculer la quantité d'acide chlorhydrique qu'il faut ajouter pour que moins de 1 % de fer (III) soit complexé.

c. Déterminer le pH de la solution ainsi obtenue.

Données : pK_A $(CH_3COOH / CH_3COO^-) = 4{,}8$;
$\log \beta([Fe(CH_3COO)]^{2+}) = 3{,}2$.

16 Titrage de Zn^{2+} par l'E.D.T.A.

L'acide **É**thylène **D**iamine **T**étra**A**cétique (E.D.T.A.) est un tétraacide dont les pK_A valent, dans l'ordre : 2,0 ; 2,7 ; 6,2 et 10,2.

Dans 100,0 mL de solution tampon ammoniacal de pH = 10,2, on introduit, sans variation de volume, des ions Zn^{2+} de façon à obtenir une concentration en Zn^{2+} égale à $0{,}010 \text{ mol} \,.\, L^{-1}$ et on la dose à l'aide d'une solution à $0{,}050 \text{ mol} \,.\, L^{-1}$ en ions Y^{4-}. La constante de dissociation du complexe $[ZnY]^{2-}$ vaut $K_d = 5{,}0 \,.\, 10^{-17}$.

1 • Écrire l'équation de la réaction du titrage et calculer sa constante. **SOS**

2 • Déterminer le volume équivalent V_E versé à l'équivalence.

3 • Exprimer $pY = f(V)$ pour $V < V_E$, $V > V_E$ et $V = V_E$. **SOS**

4 • Tracer le graphe correspondant ; on calculera les valeurs de pY pour $V = 0{,}5\,V_E$; $0{,}99\,V_E$; $1{,}01\,V_E$ et $2\,V_E$.

5 • Dans ce titrage, on veut utiliser un indicateur coloré caractéristique des ions Zn^{2+} qui vire du rose au bleu lorsqu'on atteint l'équivalence. Cet indicateur, noté Ind^{3-}, donne avec les ions Zn^{2+} un complexe $[ZnInd]^-$.

Indiquer, en le justifiant, la couleur des ions Ind^{3-} et $[ZnInd]^-$. Calculer la constante de dissociation de $[ZnInd]^-$ en admettant qu'à l'équivalence du titrage les deux formes colorées sont en concentrations égales.

SOS : 1 • *Pour cette question, on ne considèrera que la réaction entre* Y^{4-} *et* Zn^{2+}.

3 • *À* pH = 10,2 *pour* $V \geqslant V_E$, on a $[HY^{3-}] = [Y^{4-}]$.

Utilisation des acquis

17 Complexe cuivre (II) – ammoniac

L'ion cuivre (II) donne en solution aqueuse avec l'ammoniac plusieurs complexes de formule $[Cu(NH_3)_n]^{2+}$, n allant de 1 à 4, tels que $\log \beta_1 = 4{,}1$; $\log \beta_2 = 7{,}6$; $\log \beta_3 = 10{,}5$ et $\log \beta_4 = 12{,}6$; en outre pK_A $(NH_4^+ / NH_3) = 9{,}2$.

1 • Placer, sur un axe gradué en pNH_3, les domaines de prédominance des espèces contenant du cuivre (II).

2 • On mélange 10,0 mL de solution de sulfate de cuivre (II) à $0{,}10 \text{ mol} \,.\, L^{-1}$ et 10,0 mL d'ammoniac à $0{,}60 \text{ mol} \,.\, L^{-1}$. Préciser la formule du complexe formé majoritairement.

3 • Déterminer, en considérant qu'il ne se forme que ce complexe, les concentrations en ce complexe, en Cu^{2+} et en NH_3 dans le mélange.

4 • Calculer alors le pH de la solution. **SOS**

SOS : *Considérer que le* pH *est imposé par l'ammoniac* NH_3 *libre en solution.*

18 Complexes et pH

Soit une solution S, obtenue en mélangeant 500 mL de solution d'ammoniac NH_3 à $2{,}0 \,.\, 10^{-3} \text{ mol} \,.\, L^{-1}$ et 500 mL de solution de chlorure d'ammonium NH_4Cl à $2{,}0 \,.\, 10^{-3} \text{ mol} \,.\, L^{-1}$.

1 • Calculer le pH de S.

2 • On ajoute, sans dilution, à cette solution, 0,40 mol de nitrate d'argent.

a. Déterminer les concentrations de toutes les espèces en solution.

b. En déduire le pH de la solution ainsi obtenue. **SOS**

Données : pK_A $(NH_4^+ / NH_3) = 9{,}2$;
$\log \beta_1([Ag(NH_3)]^+) = 3{,}3$; $\log \beta_2([Ag(NH_3)_2]^+) = 7{,}2$.

SOS : *Considérer que le* pH *est imposé par l'ammoniac* NH_3 *libre en solution.*

19 Complexes ammoniac-mercure (II) ; influence du pH

On prépare 1,00 L de solution en dissolvant, dans de l'eau, $1{,}0 \,.\, 10^{-2}$ mol de nitrate de mercure (II) et 1,00 mol d'ammoniac.

1 • Calculer les concentrations de toutes les espèces présentes en solution ; en déduire le pH de la solution.

2 • On ajoute à cette solution, sans dilution, une quantité n d'acide chlorhydrique.
a. Décrire les phénomènes observés.
b. Déterminer n tel que $[[Hg(NH_3)_2]^{2+}] = [[Hg(NH_3)_3]^{2+}]$.
c. En déduire le nouveau pH.

Données : $pK_A\ (NH_4^+ / NH_3) = 9{,}2$;
$\log \beta_2([Hg(NH_3)_2]^{2+}) = 18$; $\log \beta_3([Hg(NH_3)_3]^{2+}) = 20$.

20 Complexes du nickel (II) avec l'éthylènediamine

L'éthylènediamine $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$, notée *en*, est un ligand bidentate. Ce ligand donne, avec les ions nickel (II) trois complexes : $[Ni(en)]^{2+}$; $[Ni(en)_2]^{2+}$ et $[Ni(en)_3]^{2+}$ de constantes globales de formation $\log \beta_1 = 7{,}5$; $\log \beta_2 = 12{,}8$ et $\log \beta_3 = 16{,}5$.

1 • Justifier le caractère bidentate de *en*. Le complexe $[Ni(en)_3]^{2+}$ a une structure octaédrique. Est-il chiral ?

2 • Placer, sur un diagramme en $p(en) = -\log [en]$, les domaines de prédominance de Ni^{2+} et de ses complexes.

3 • Dans 20,0 mL de solution de Ni^{2+} à 0,10 mol.L^{-1} , on ajoute 20,0 mL de solution d'ethylènediamine à 0,050 mol.L^{-1} . Calculer les concentrations des espèces à l'équilibre.

4 • Dans 20,0 mL de solution de Ni^{2+} à 0,10 mol.L^{-1} , on ajoute à présent 30,0 mL de solution d'éthylènediamine à 0,20 mol.L^{-1}.
Même question qu'en **3**).

Exercices en relation avec les travaux pratiques

21 Titrage des ions chlorure par complexation

On verse progressivement, dans $V_0 = 20{,}0$ mL de solution de chlorure de sodium à $C = 5{,}0 . 10^{-2}$ mol.L^{-1} , un volume variable V de solution de nitrate de mercure (II) à $5{,}0 . 10^{-2}$ mol.L^{-1} . On admettra que, dans les conditions du titrage, il ne peut se former qu'un seul complexe : $[HgCl_2]$ de constante de dissociation $K_d = 6{,}3 . 10^{-14}$.

1 • Écrire l'équation de la réaction de complexation ; donner sa constante d'équilibre et conclure.

2 • Déterminer le volume V_E versé à l'équivalence.

3 • Donner, pour les différentes étapes du titrage, les expressions des concentrations des diverses espèces présentes en fonction de V, V_0 , C et K_d. **SOS**

4 • Calculer, en faisant les approximations nécessaires, les valeurs de $pHg = -\log [Hg^{2+}]$ pour les volumes V (en mL) suivants : 1,0 ; 5,0 ; 9,0 ; 9,5 ;10,0 ; 10,5 ; 12,0 ; 15,0 et 20,0.

5 • Tracer $pHg = f(V)$.

SOS : 1) *Pour* $0 < V < V_E$, $V = V_E$ *et* $V > V_E$ *, établir des tableaux d'avancement en quantité de matière.*

22 Titrage de Ag^+ par le thiosulfate

L'ion argent (I) donne avec l'ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ deux complexes : $[Ag(S_2O_3)]^-$ et $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ tels que $\log \beta_1 = 8{,}80$ et $\log \beta_2 = 13{,}5$.

À $V_0 = 10{,}0$ mL de solution de nitrate d'argent à $C_0 = 0{,}050$ mol.L^{-1} , on ajoute, à la burette, un volume V de thiosulfate de sodium à $C = 0{,}050$ mol.L^{-1} . On admettra que, dans ces conditions, la formation des deux complexes est successive ; on notera $pL = -\log [S_2O_3^{2-}]$.

1 • Déterminer les volumes équivalents V_{E1} et V_{E2}.

2 • Écrire les équations des réactions qui se produisent pour :
a. $0 < V < V_{E1}$; **b.** $V_{E1} < V < V_{E2}$.

3 • Déterminer, si c'est possible, pL pour $V = 0$; V_{E1} et V_{E2} . **SOS**

4 • Exprimer, puis tracer $pL = f(V)$ pour :
a. $0 < V < V_{E1}$; **b.** $V_{E1} < V < V_{E2}$; **c.** $V > V_{E2}$.

SOS : *Pour* $V = V_{E1}$*, la réaction à considérer est la dismutation de* $[Ag(S_2O_3)]^-$ *et pour* $V = V_{E2}$*, c'est la dissociation de* $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ *en* $[Ag(S_2O_3)]^-$ *et* $S_2O_3^{2-}$.

23 Titrage d'un mélange de cations

L'ion oxyquinoléate $C_9H_6NO^-$, noté Oq^-, donne avec les ions plomb (II) et magnésium des complexes, de constantes de formation telles que :

$$\log \beta([Pb(Oq)]^+) = 9{,}0 \text{ et } \log \beta'([Mg(Oq)]^+) = 4{,}7 .$$

Une solution S contient du nitrate de plomb à $C_1 = 8{,}0 . 10^{-2}$ mol.L^{-1} et du nitrate de magnésium à $C_2 = 5{,}0 . 10^{-2}$ mol.L^{-1} .

À $V_1 = 10{,}0$ mL de solution S, on ajoute à la burette un volume V de solution d'oxyquinoléate de sodium, NaOq, de concentration $C = 0{,}10$ mol.L^{-1} .

1 • Tracer les domaines de prédominance de Pb^{2+} , $[Pb(Oq)]^+$, Mg^{2+} et $[Mg(Oq)]^+$ en fonction de $pOq = -\log [Oq]$.

2 • Quelles réactions se produisent quand V croît ?

3 • Déterminer les deux volumes équivalents V_{E1} et V_{E2} .

4 • Exprimer $pOq = f(V)$ pour :
a. $0 < V < V_{E1}$; **b.** $V_{E1} < V < V_{E2}$; **c.** $V > V_{E2}$.

5 • Déterminer pOq pour V_{E1} et V_{E2} , puis tracer $pOq = f(V)$.

18 Équilibres de précipitation

OBJECTIFS

- Définition du produit de solubilité ; condition de précipitation.
- Domaine d'existence d'un précipité.
- Savoir déterminer la composition d'un système contenant un ou plusieurs précipités.
- Connaître les paramètres influençant la solubilité d'un composé ionique.
- Savoir utiliser des diagrammes de simulation d'expériences pour interpréter des résultats expérimentaux.
- Savoir réaliser et interpréter un titrage par précipitation.

PRÉREQUIS

- Définition de la solubilité d'un composé (*cf.* 1re *S*).
- Définition du quotient de réaction Q et de la constante d'équilibre K^0 (*cf. chap.* 16).
- Condition d'évolution d'un système (*cf. chap.* 16).
- Déplacement d'un équilibre par ajout d'un réactif ou élimination d'un produit(*cf. Term. S*).

INTRODUCTION

L'entartrage des canalisations par des dépôts de calcaire, la séparation par précipitation sélective des différents ions métalliques présents dans un minerai, l'obtention de cristaux artificiels, le dosage des ions chlorure dans une boisson, … sont autant d'exemples de réactions dans lesquelles interviennent des ***précipités****.*
Dans ce chapitre, nous allons étudier les conditions de la formation et de la dissolution de ces précipités.

1 Produit de solubilité

1.1 • Solubilité

Soit une solution saturée d'un soluté A.
À une température donnée, la solubilité de A, notée s, est le quotient de la quantité de A qu'il a fallu dissoudre pour obtenir cette solution saturée, par le volume V de solution ainsi préparée.

La solubilité s'exprime généralement en mol.L^{-1} :

$$\text{mol.L}^{-1} \longrightarrow s = \frac{n(A)}{V} \begin{matrix} \longleftarrow \text{mol} \\ \longleftarrow \text{L} \end{matrix} \qquad (18.1)$$

• La solubilité peut aussi être définie par le quotient de la masse de A qu'il a fallu dissoudre pour obtenir une solution saturée, par le volume V de solution ainsi préparée, à une température donnée. Nous la noterons t.

Elle s'exprime alors généralement en g.L^{-1} :

$$\text{g.L}^{-1} \longrightarrow t = \frac{m(A)}{V} \begin{matrix} \longleftarrow \text{g} \\ \longleftarrow \text{L} \end{matrix} \qquad (18.2)$$

$m(A) = n(A) . M(A)$, d'où $t = s . M(A)$.

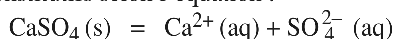
• La solubilité s d'un composé ionique peut être reliée aux concentrations des ions apparus en solution lors de sa dissolution dans l'eau pure (*cf.* § 1.3.).

1.2 • Solution saturée ; produit de solubilité

1.2.1. Dissolution du sulfate de calcium

Dans un erlenmeyer contenant 50 mL d'eau distillée, introduisons une pointe de spatule de sulfate de calcium $CaSO_4$ et agitons : tout le solide se dissout. Ajoutons à présent deux spatules de sulfate de calcium et agitons : un dépôt blanc persiste. Filtrons la solution, puis introduisons un peu du filtrat dans deux tubes à essai et réalisons les tests décrits au *document* 1. Ces tests montrent que le filtrat contient des ions sulfate SO_4^{2-} et des ions calcium Ca^{2+}.

Le mélange obtenu à saturation est constitué d'un **solide**, ou **précipité**, en équilibre avec ses ions constitutifs selon l'équation :



$$CaSO_4\,(s) \;=\; Ca^{2+}\,(aq) + SO_4^{2-}\,(aq)$$

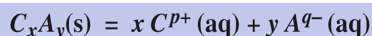
Cet équilibre est caractérisé par une **constante d'équilibre**, notée K_s, reliant à l'équilibre et en solution diluée les **concentrations des espèces dissoutes** dans la **solution saturée** :

$$K_s = \frac{[Ca^{2+}] . [SO_4^{2-}]}{(c^0)^2} \qquad \text{avec } c^0 = 1{,}00\ \text{mol.L}^{-1}$$

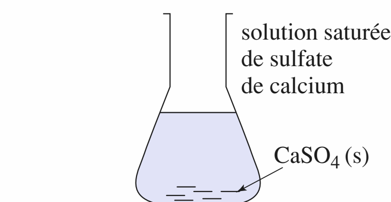
écrit plus simplement : $K_s = [Ca^{2+}] . [SO_4^{2-}]$, expression dans laquelle les concentrations sont exprimées en mol.L^{-1}. À 25 °C, $K_s\,(CaSO_4) = 7{,}9 . 10^{-6}$.

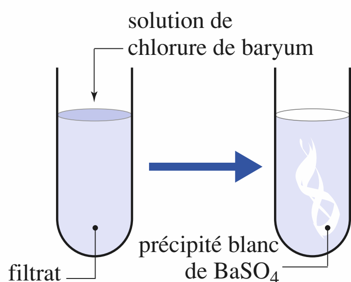
1.2.2. Généralisation

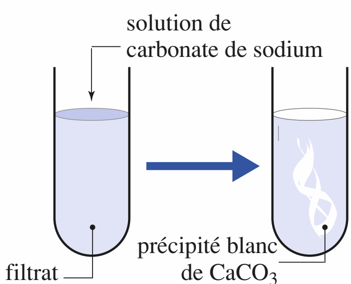
Considérons une solution saturée contenant un composé ionique peu soluble de formule C_xA_y, en équilibre avec les ions C^{p+} et A^{q-} selon l'équation :



$$C_xA_y(s) \;=\; x\,C^{p+}\,(aq) + y\,A^{q-}\,(aq)$$







Doc. 1 Les tests réalisés sur le filtrat obtenu par filtration de la solution saturée de sulfate de calcium montrent que ce filtrat contient des ions sulfate SO_4^{2-} et des ions calcium Ca^{2+}.

composé	K_S	pK_S
AgCl	$2{,}0 \cdot 10^{-10}$	9,7
AgBr	$5{,}0 \cdot 10^{-13}$	12,3
AgI	$6{,}3 \cdot 10^{-17}$	16,2
Ag_2CrO_4	$1{,}0 \cdot 10^{-12}$	12,0
$Fe(OH)_2$	$7{,}9 \cdot 10^{-16}$	15,1
$Fe(OH)_3$	$1{,}0 \cdot 10^{-38}$	38,0
PbI_2	$6{,}3 \cdot 10^{-9}$	8,2
Pb S	$2{,}5 \cdot 10^{-27}$	26,6
Hg I_2	$5{,}0 \cdot 10^{-29}$	28,3
Hg S	$1{,}0 \cdot 10^{-52}$	52

Doc. 2 Quelques valeurs de K_s et de pK_s à 25 °C.

La constante d'équilibre caractérisant cette réaction est appelée **produit de solubilité** et notée K_s, elle ne dépend que de la température. À l'équilibre :

$$K_s = \frac{(a(C^{p+}))^x \cdot (a(A^{q-}))^y}{a(C_xA_y(s))}$$

En solution diluée, cette expression devient :

$$K_s = \frac{[C^{p+}]^x \cdot [A^{q-}]^y}{(c^0)^{x+y}} \quad \text{avec } c^0 = 1{,}00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

ou, plus simplement, en exprimant les concentrations en mol . L^{-1} :

$$K_s = [C^{p+}]^x \cdot [A^{q-}]^y \qquad \textbf{(18.3)}$$

On définit également : $$pK_s = -\log K_s \qquad \textbf{(18.4)}$$

Exemples à 25 °C :

• Pour $Ag_3PO_4(s) = 3\,Ag^+(aq) + PO_4^{3-}(aq)$

$K_s = [Ag^+]^3 . [PO_4^{3-}] = 1{,}3 . 10^{-20}$ pK_s = 19,9

• Pour $Pb_3(AsO_4)_2\,(s) = 3\,Pb^{2+}(aq) + 2\,AsO_4^{3-}(aq)$

$K_s = [Pb^{2+}]^3 . [AsO_4^{3-}]^2 = 4{,}1 . 10^{-36}$ pK_s = 35,4

Le *document* 2 fournit quelques valeurs de pK_s, d'autres sont données à l'*annexe* 8.D.

1.3 • Solubilité dans l'eau pure et produit de solubilité

La solubilité s d'un composé ionique est liée au produit de solubilité K_s.

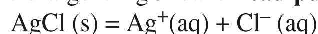
1.3.1. Exemples

Étudions les solubilités du chlorure d'argent AgCl ($K_s = 2{,}0 . 10^{-10}$) et du chromate d'argent Ag_2CrO_4 ($K'_s = 1{,}0 . 10^{-12}$).

équation	AgCl =	Ag^+	+ Cl^-
quantités à $t = 0$	n_0	0	0
quantités à saturation	$n_0 - s.V$	$s.V$	$s.V$
concentration à saturation	espèce solide	s	s

Doc. 3 Bilan de la dissolution dans l'eau pure du chlorure d'argent AgCl lorsque la solution est saturée.

• Soit la dissolution du chlorure d'argent AgCl dans **l'eau pure** selon la réaction d'équation :



Lorsque la solution est saturée (*doc.* 3) : $[Ag^+] = s$ et $[Cl^-] = s$

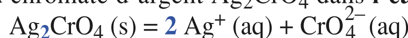
d'où : $$K_s = [Ag^+] . [Cl^-] = s^2 = 2{,}0 . 10^{-10}$$

soit : $$s = \sqrt{K_s} = \mathbf{1{,}4 . 10^{-5}\ mol . L^{-1}}$$

équation	Ag_2CrO_4 =	$2Ag^+$	+ CrO_4^{2-}
quantités à $t = 0$	n_0	0	0
quantités à saturation	$n_0 - s'.V$	$2s'.V$	$s'.V$
concentration à saturation	espèce solide	$2s'$	s'

Doc. 4 Bilan de la dissolution dans l'eau pure du chlorure d'argent Ag_2CrO_4 lorsque la solution est saturée.

• Pour la dissolution du chromate d'argent Ag_2CrO_4 dans **l'eau pure** selon la réaction d'équation :



À saturation (*doc.* 4) : $[Ag^+] = 2\,s'$ et $[CrO_4^{2-}] = s'$

d'où : $$K'_s = [Ag^+]^2 . [CrO_4^{2-}] = 4s'^3 = 1{,}0 . 10^{-12}$$

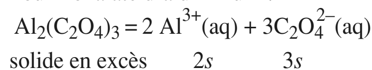
soit : $$s' = \sqrt[3]{K'_s/4} = \mathbf{6{,}3 . 10^{-5}\ mol . L^{-1}}$$

Nous constatons que $s(AgCl) < s(Ag_2CrO_4)$ alors que $K_s(AgCl) > K_s(Ag_2CrO_4)$.

De deux composés, le plus soluble est celui qui a la plus forte solubilité ; ce n'est pas nécessairement celui qui a le produit de solubilité le plus élevé, cela dépend de l'atomicité des éléments présents dans les deux composés.

Pour l'oxalate d'aluminium :

$Al_2(C_2O_4)_3 = 2\,Al^{3+}(aq) + 3C_2O_4^{2-}(aq)$



solide en excès $\quad 2s \quad 3s$

$K_s = [Al^{3+}]^2 . [C_2O_4^{2-}]^3 = 1{,}0.10^{-29}$
$= (2s)^2 . (3s)^3$
$= 108 . s^5$

et $s = \left(\dfrac{K_s}{108}\right)^{1/5}$

soit : $\quad s = 6{,}2 . 10^{-7}\ mol . L^{-1}$

Doc. 5 Solubilité de l'oxalate d'aluminium $Al_2(C_2O_4)_3$ (s).

1.3.2. Généralisation

Soit un composé ionique C_xA_y qui se dissout **dans de l'eau pure** en donnant les ions C^{p+} et A^{q-} **dont nous admettrons qu'ils ne réagissent pas avec l'eau**.

L'équation de la solution s'écrivant : $\quad C_xA_y(s) = x\,C^{p+} + y\,A^{q-}$

il vient : $\quad [C^{p+}] = x . s \quad$ et $\quad [A^{q-}] = y . s$

L'expression de $K_s = [C^{p+}]^x . [A^{q-}]^y$ s'écrit alors :

$$K_s = (x . s)^x . (y . s)^y = x^x . y^y . s^{x+y}$$

La solubilité dans l'*eau pure* d'un composé ionique C_xA_y dont les ions ne réagissent pas avec l'eau vaut :

$$s = \left(\frac{K_s}{x^x . y^y}\right)^{1/(x+y)} \qquad \textbf{(18.5)}$$

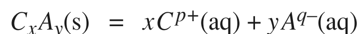
Cette relation est à retrouver dans toute étude (*doc.* 5)

***Pour s'entraîner :* ex. 1, 2, 3 et 4**

1.4 • Condition de précipitation

Considérons le système chimique défini par C_xA_y(s), C^{p+}(aq) et A^{q-}(aq). Deux cas sont à envisager.

■ Lorsque ces trois espèces coexistent en équilibre, selon la réaction d'équation :



$$C_xA_y(s) \quad = \quad xC^{p+}(aq) + yA^{q-}(aq)$$

la solution est saturée et les concentrations $[C^{p+}]_{éq}$ et $[A^{q-}]_{éq}$ sont telles que :

$$Q_{éq} = [C^{p+}]_{éq}^x . [A^{q-}]_{éq}^y = K_s$$

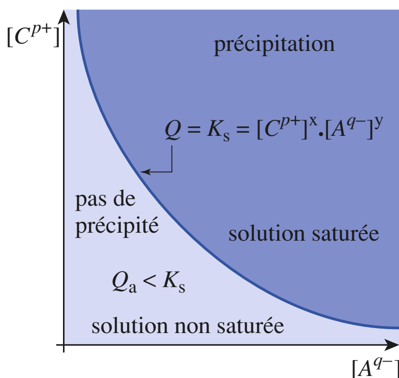
■ Lorsqu'il n'y a pas de solide, la solution n'est pas saturée, le système est hors d'équilibre chimique.
À quelle condition une solution est-elle saturée ?

Soit Q_a le quotient de réaction calculé à partir des *concentrations apportées* des espèces ioniques.

• Si Q_a est inférieur à K_s, ($Q_a < K_s$), l'équilibre chimique ne peut être atteint, il n'y a pas d'apparition de précipité.

• Si Q_a est supérieur à K_s, ($Q_a > K_s$), il y a précipitation et évolution du système jusqu'à l'équilibre avec, alors, $Q_{éq} = K_s$.

Il est donc possible, à partir de la valeur de Q_a, de déterminer si un précipité existe, ou non, en équilibre avec ses espèces ioniques constitutives (*doc.* 6) :



Doc. 6 Conditions de précipitation du solide C_xA_y en fonction des concentrations des ions C^{p+} et A^{q-}.

• Lorsqu'on ajoute un composé ionique à de l'eau pure, le composé se dissout et la solution n'est pas saturée tant que le quotient de réaction Q reste inférieur au produit de solubilité K_s.

• Lorsqu'on ajoute une solution contenant des ions C^{p+} à une solution contenant des ions A^{q-}, il y aura précipitation de C_xA_y dès que :

$$Q_a = [C^{p+}]^x . [A^{q-}]^y = K_s$$

Q_a étant le quotient de réaction calculé à partir des concentrations apportées de C^{p+} et A^{q-} exprimées en mol . L^{-1}.

APPLICATION 1

Le précipité de sulfate d'argent apparaît-il ?

On mélange 10,0 mL *de solution de sulfate de sodium et* 10,0 mL *de solution de nitrate d'argent, toutes deux à la concentration* $c = 8{,}0 . 10^{-2}$ mol . L^{-1} .
Observe-t-on un précipité de sulfate d'argent ?

Donnée : $K_s\,(Ag_2SO_4) = 1{,}5 . 10^{-5}$.

Les concentrations **apportées** ou introduites des ions argent (I) et sulfate en tenant compte de la dilution, mais avant toute éventuelle réaction, valent :

$$[Ag^+] = [SO_4^{2-}] = c\,/\,2 = 4{,}0 . 10^{-2}\ \text{mol . L}^{-1}$$

S'il y a précipitation, le système est le siège de l'équilibre :



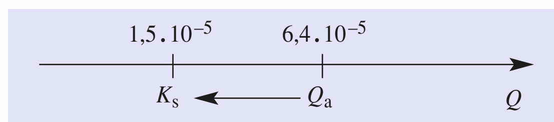
$$Ag_2SO_4\,(s) \;=\; 2\,Ag^+\,(aq) + SO_4^{2-}\,(aq)$$

de constante $K^0 = K_s = 1{,}5 . 10^{-5}$.

Le quotient de réaction Q_a lors du mélange des deux solutions vaut :

$$Q_a = [Ag^+]^2 . [SO_4^{2-}]$$
$$= (4{,}0 . 10^{-2})^2 . (4{,}0 . 10^{-2}) = 6{,}4 . 10^{-5}$$

Lors du mélange, $Q_a > K_s$: **du sulfate d'argent précipite** (*doc.* 7). La quantité de précipité formé est telle qu'en fin de précipitation, le nouveau quotient de réaction à l'équilibre, $Q_{éq}$, est égal à K_s .



Doc. 7 $Q_a > K_s$ le système évolue dans le sens $\xleftarrow{2}$, il y a précipitation.

Pour s'entraîner : ex. 5

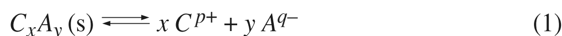
1.5 • Effet d'ion commun

On dit qu'il y a *effet d'ion commun* :

• soit lorsque C_xA_y (s) est dissous dans une solution contenant déjà des ions C^{p+} ou des ions A^{q-} ;

• soit lorsqu'une solution contenant des ions C^{p+} ou A^{q-} est ajoutée à une solution obtenue par dissolution de C_xA_y (s).

Considérons une solution saturée obtenue en dissolvant C_xA_y (s) dans de l'eau pure. Dans la solution, s'établit l'équilibre d'équation :



$$C_xA_y\,(s) \rightleftharpoons x\,C^{p+} + y\,A^{q-} \qquad (1)$$

caractérisé par le produit de solubilité :

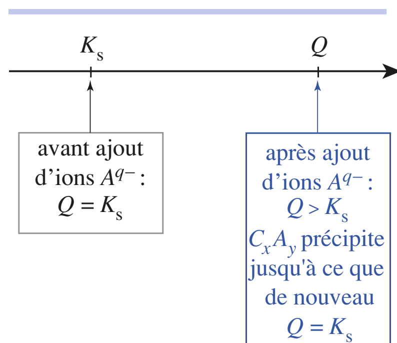
$$K_s = [C^{p+}]_e^x . [A^{q-}]_e^y$$

Introduisons, dans cette solution, des ions A^{q-} de telle façon que la dilution soit négligeable. Ces ions A^{q-} sont apportés soit par le solide Na_qA, soit par une solution concentrée de Na_qA.

La concentration des ions A^{q-} dans la solution *immédiatement après cet ajout* est donc telle que : $\qquad [A^{q-}] \;>\; [A^{q-}]_e$

Le quotient de réaction Q est : $\qquad Q = [C^{p+}]_e^x . [A^{q-}]^y$

Il est supérieur à K_s. L'équilibre (1) est déplacé dans le sens **2** (*doc.* 8), il y a précipitation, $[C^{p+}]$ diminue, comme $s = \dfrac{[C^{p+}]}{x}$ la solubilité diminue.



Doc. 8 Immédiatement après l'ajout d'ion A^{q-}, $Q > K_s$, et C_xA_y précipite jusqu'à ce qu'à nouveau $Q = K_s$.

Lors de l'ajout, sans effet de dilution, d'ions A^{q-} ou C^{p+}, la solubilité de C_xA_y diminue.

APPLICATION 2

Solubilité du chlorure de plomb $PbCl_2$

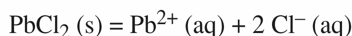
À $V_1 = 50$ mL d'une solution S_1 saturée de chlorure de plomb (II), on ajoute $V_2 = 50$ mL d'une solution S_2 de chlorure de sodium à $c_2 = 0{,}10$ mol . L^{-1}. Soit S_3 la solution obtenue. Déterminer la solubilité du chlorure de plomb (II) :

a) *dans la solution S_1 ;*

b) *dans la solution S_3.*

Donnée : $pK_s(PbCl_2) = 4{,}7$.

a) Dans la solution S_1, s'établit l'équilibre d'équation :



$$PbCl_2\,(s) = Pb^{2+}\,(aq) + 2\,Cl^-\,(aq)$$

Soit s_0, la solubilité de $PbCl_2$ dans l'eau pure ; alors :

$$[Pb^{2+}] = s_0 \quad \text{et} \quad [Cl^-] = 2\,s_0$$

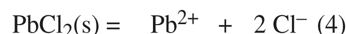
À l'équilibre : $Q_{éq} = [Pb^{2+}] . [Cl^-]^2 = 4\,s_0^3 = K_s$

d'où : $$\mathbf{s_0 = \left(\frac{K_s}{4}\right)^{1/3} = 1{,}7 . 10^{-2}\ mol . L^{-1}}$$

b) Soit s, la solubilité de $PbCl_2(s)$ dans la solution S_3 ; on peut considérer que le chlorure de plomb (II) se dissout en fait dans une solution de chlorure de sodium de volume $V_1 + V_2$ et de concentration :

$$c = \frac{c_2 . V_2}{V_1 + V_2} = \frac{c_2}{2} = 5{,}0.10^{-2}\ mol . L^{-1}$$

d'où le bilan de matière :



	$PbCl_2(s) =$	Pb^{2+}	+	$2\,Cl^-$ (4)
concentrations initiales :		0		c
concentrations à l'équilibre :		s		$c + 2\,s$

d'où à l'équilibre : $Q_{éq} = s(c + 2\,s)^2 = K_s$

soit : $4\,s^3 + 4\,c . s^2 + c^2 s - K_s = 0$

dont la résolution à l'aide d'une calculatrice donne :

$$\mathbf{s = 5{,}4 . 10^{-3}\ mol . L^{-1}}$$

$s < s_0$: en présence d'ions chlorure, la solubilité de $PbCl_2$ diminue.

Pour s'entraîner : **ex. 6 et 7**

1.6 • Domaine d'existence d'un précipité

La condition de précipitation établie précédemment ($Q_a > K_s$) permet de tracer des **diagrammes d'existence de précipité**. Un précipité étant seul dans sa phase, la notion de prédominance n'a pas de sens : un **précipité existe ou n'existe pas**.

Exemple : **diagramme d'existence de l'iodure d'argent**

À une solution de nitrate d'argent à 0,10 mol . L^{-1}, on ajoute, sans variation de volume, une solution concentrée d'iodure de potassium. Soit, à déterminer, la valeur de $pI = -\log [I^-]$, pour laquelle AgI précipite.

Donnée : $pK_s(AgI) = 16{,}2$.

Il y a précipité dès que : $Q_a = K_s(AgI)$, avec $Q_a = [Ag^+] . [I^-]_{éq}$

soit : $[I^-]_{éq} = \dfrac{K_s(AgI)}{[Ag^+]}$ ou $pI_{éq} = pK_s(AgI) - pAg$

Un précipité se forme donc dès que : $[I^-] \geqslant [I^-]_{éq}$

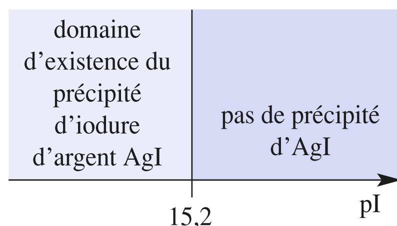
soit : $\log [I^-] \geqslant \log [I^-]_{éq}$

d'où : $-\log [I^-] \leqslant -\log [I^-]_{éq}$

et : $pI \leqslant pI_{éq}$

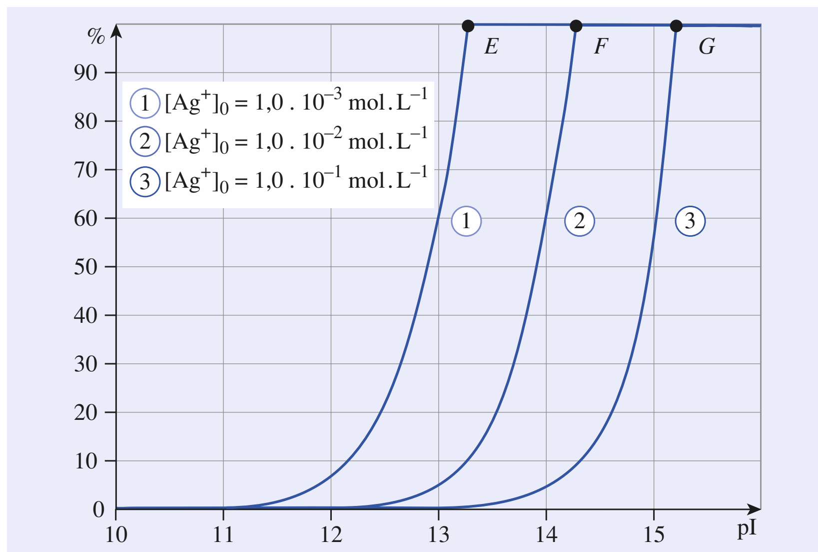
soit enfin : $pI \leqslant pK_s(AgI) - pAg$

Pour une solution contenant des ions Ag^+ à la concentration de 0,10 mol . L^{-1}, il y a formation de AgI si $pI \leqslant 15{,}2$, d'où le tracé du **domaine d'existence** de AgI (*doc.* 9).



Doc. 9 Domaine d'existence du précipité d'iodure d'argent dans une solution où initialement $[Ag^+] = 0{,}10$ mol . L^{-1}.

Il est possible, en utilisant un logiciel de simulation, de tracer des **diagrammes de distribution** d'espèces. Il apparaît alors nettement la limite d'existence du précipité. Celle-ci dépend de la concentration en cation (*doc*. 10).



Doc. 10 Pourcentage d'ions argent Ag^+ en solution en fonction de $pI = -\log [I^-]$ lors de l'ajout d'une solution d'iodure de potassium à une solution de nitrate d'argent de concentration c.
Lorsque $[Ag^+] \leqslant c$, la précipitation commence ; sur les graphes cela correspond aux points anguleux *E*, *F* et *G* dont la position dépend alors de c puisque :
$pI_{éq} = pK_s(AgI) - pAg = pK_s(AgI) - pc$

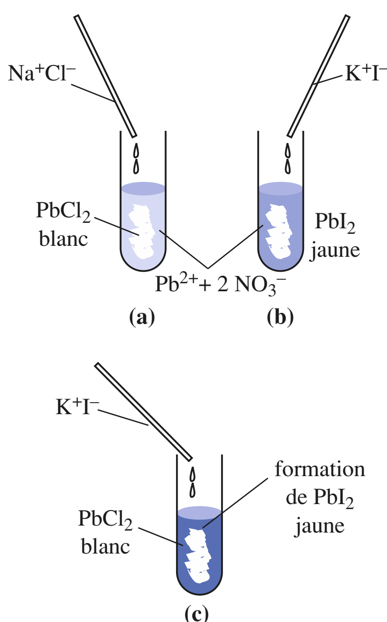
1.7 • Précipitations compétitives

1.7.1. Expérience

• Dans un tube à essai contenant environ 1 mL de solution de nitrate de plomb (II) à 0,1 mol.L^{-1}, ajoutons quelques gouttes d'une solution de chlorure de sodium à 0,1 mol.L^{-1} : un précipité blanc de $PbCl_2$ apparaît (*doc*. 11 a).

• Recommençons en remplaçant la solution de chlorure de sodium par une solution d'iodure de potassium : un précipité jaune de PbI_2 se forme (*doc*. 11 b).

• Au tube à essai contenant le précipité de chlorure de plomb, ajoutons goutte à goutte la solution d'iodure de potassium : le précipité blanc disparaît alors qu'un précipité jaune se forme (*doc*. 11 c).



Doc. 11 Précipitation d'halogénures de plomb.

1.7.2. Interprétation

• Dans l'*expérience* (a), le précipité blanc est du chlorure de plomb formé selon la réaction d'équation :



$$Pb^{2+}\,(aq) + 2\,Cl^-\,(aq) \;=\; PbCl_2\,(s) \qquad (a)$$

et de constante telle que :

$$K_a^0 = \frac{1}{[Pb^{2+}]\cdot[Cl^-]^2} = \frac{1}{K_s(PbCl_2)}$$

• Dans l'*expérience* (b), le précipité jaune est de l'iodure de plomb formé selon la réaction d'équation :

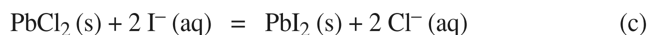


$$Pb^{2+}\,(aq) + 2\,I^-\,(aq) \;=\; PbI_2\,(s) \qquad (b)$$

et de constante telle que :

$$K_b^0 = \frac{1}{[Pb^{2+}]\cdot[I^-]^2} = \frac{1}{K_s(PbI_2)}$$

• Dans l'*expérience* (c), le précipité de chlorure de plomb est détruit par formation du précipité d'iodure de plomb formé selon la réaction d'équation :



$$PbCl_2\,(s) + 2\,I^-\,(aq) \;=\; PbI_2\,(s) + 2\,Cl^-\,(aq) \qquad (c)$$

et de constante telle que :

$$K_c^0 = \frac{[Cl^-]^2}{[I^-]^2} \times \frac{[Pb^{2+}]}{[Pb^{2+}]} = \frac{K_s(PbCl_2)}{K_s(PbI_2)}$$

soit(*) : $K_c^0 = 4{,}0 \,.\, 10^3$

(*) $K_s(PbCl_2) = 2{,}5 \,.\, 10^{-5}$
$K_s(PbI_2) = 6{,}3 \,.\, 10^{-9}$

La valeur élevée de K_c^0 justifie l'évolution du contenu du tube à essai de l'expérience (c).

Lors de l'ajout de l'iodure de potassium l'équilibre (a) est déplacé dans le sens inverse, ou sens 2, et l'équilibre (b) s'établit, puis est déplacé dans le sens direct, ou sens 1.

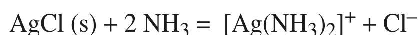
Pour s'entraîner : **ex. 8 et 9**

2 Solubilité et complexation

2.1 • Dissolution d'un précipité par formation de complexe

2.1.1. Expérience

Dans un tube à essai contenant une solution diluée de chlorure de sodium, ajoutons quelques gouttes de nitrate d'argent ; un précipité blanc de chlorure d'argent AgCl se forme. Ajoutons alors, goutte à goutte, une solution concentrée d'ammoniac ; le précipité disparaît. La formation de l'ion complexe diammineargent (I) $[Ag(NH_3)_2]^+$, selon l'équation(**) :



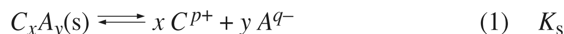
$$AgCl\,(s) + 2\,NH_3 = [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$

explique les faits observés.

(**) Pour cette réaction, à l'équlibre :
$$K^0 = Q_{éq} = \frac{[[Ag(NH_3)_2]^+]\,.\,[Cl^-]}{[NH_3]^2}$$
qui peut se réécrire :
$$K^0 = \frac{[[Ag(NH_3)_2]^+]\,.\,[Cl^-]}{[NH_3]^2} \cdot \frac{[Ag^+]}{[Ag^+]}$$
Soit :
$$K^0 = \frac{[[Ag(NH_3)_2]^+]}{[NH_3]^2\,.\,[Ag^+]}\,.\,[Cl^-]\,.\,[Ag^+]$$
d'où : $K^0 = \beta_2([Ag(NH_3)_2]^+)\,.\,K_s(AgCl)$

2.1.2. Généralisation

Considérons une solution saturée S obtenue en dissolvant C_xA_y (s) dans de l'eau pure. Dans la solution, règne l'équilibre d'équation :



$$C_xA_y(s) \rightleftharpoons x\,C^{p+} + y\,A^{q-} \qquad (1) \qquad K_s$$

■ Supposons tout d'abord que l'ion C^{p+} puisse donner, avec le ligand L, un complexe $[CL_n]^{p+}$ selon l'équation :

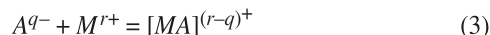


$$C^{p+} + n\,L = [CL_n]^{p+} \qquad (2) \qquad \beta_n$$

L'addition, à la solution S, d'une solution contenant le ligand L, va entraîner le déplacement de l'équilibre (1) dans le sens **1**, augmentant ainsi la solubilité de C_xA_y (s)(***).

(***) • Dans l'eau pure la solubilité s de C_xA_y (s) peut s'écrire en l'absence d'autres réactions (*cf.* § 1.3.2.) :
$$s = \frac{[C^{p+}]}{x}$$
• En présence du ligand L, elle vaut :
$$s' = \frac{1}{x}\left([C^{p+}] + [[CL_n]^{p+}]\right)$$

■ Supposons, à présent, que l'ion A^{q-} donne avec le cation M^{r+} un complexe $[MA]^{(r-q)+}$ selon l'équation :



$$A^{q-} + M^{r+} = [MA]^{(r-q)+} \qquad (3)$$

L'addition, à la solution S, d'une solution contenant le cation M^{r+}, va entraîner le déplacement de l'équilibre (1) dans le sens direct ou sens **1**, augmentant ainsi la solubilité de C_xA_y (s)(****).

(****) • Dans l'eau pure la solubilité s de $CxAy$(s) peut s'écrire en l'absence d'autres réactions (*cf.* § 1.3.2.) :
$$s = \frac{[A^{q-}]}{y}$$
• En présence du cation M^{r+}, elle devient :
$$s'' = \frac{1}{y}\left([A^{q-}] + [[MA]^{(r-q)+}]\right)$$

La participation de l'un des ions C^{p+} ou A^{q-} à la formation d'un complexe augmente la solubilité de C_xA_y (s).

APPLICATION 3

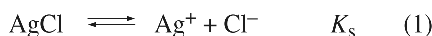
Dissolution du chlorure d'argent

Une quantité $n_0 = 1{,}0 . 10^{-3}$ mol *de chlorure d'argent est agitée dans* $V = 0{,}500$ L *d'eau pure. On ajoute, sans dilution, de l'ammoniac à cette solution.*

Quelle quantité minimale n *d'ammoniac faut-il ajouter pour que le précipité soit entièrement dissous ?*

Données :
$pK_s(AgCl) = 9{,}7$;
$\log \beta_2([Ag(NH_3)_2]^+) = 7{,}2$.

La solution est le siège de deux équilibres d'équations :



$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^- \qquad K_s \qquad (1)$$



$$Ag^+ + 2\,NH_3 = [Ag(NH_3)_2]^+ \qquad \beta_2 \qquad (2)$$

Lorsqu'on ajoute l'ammoniac, il se produit la réaction (2), ce qui déplace l'équilibre (1) dans le sens **1** ; la solubilité du chlorure d'argent augmente.

Lorsqu'un ion Cl^- passe en solution, un ion Ag^+ y passe aussi et se retrouve en solution, soit sous forme d'ions Ag^+, soit sous forme d'ions $[Ag(NH_3)_2]^+$, d'où :

$$s = [Ag^+] + [[Ag(NH_3)_2]^+] = [Cl^-]$$

■ Lorsque la quantité n_0 de chlorure d'argent a été dissoute :

$$[Cl^-] = 2{,}0 . 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

■ À la limite de dissolution :

$$[Ag^+] = \frac{K_s}{[Cl^-]} = 1{,}0 . 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

d'où : $[[Ag(NH_3)_2]^+] = [Cl^-] - [Ag^+] \approx [Cl^-]$

$$\approx 2{,}0 . 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

■ La concentration en ammoniac libre se détermine à l'aide de β_2 :

$$[NH_3] = \left(\frac{[[Ag(NH_3)_2]^+]}{\beta_2 . [Ag^+]}\right)^{1/2} = 3{,}6 . 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

La quantité minimale n d'ammoniac qu'il a fallu introduire se détermine en écrivant la conservation de NH_3 :

$$n = V . (2 . [[Ag(NH_3)_2]^+] + [NH_3])$$

soit : $\boldsymbol{n = 2{,}0 . 10^{-2}}$ **mol**

***Pour s'entraîner :* ex. 10 et 11**

2.2 • Évolution de la solubilité par formation de complexes

Dans certains cas, l'anion A^{q-} peut donner, par réaction avec le cation C^{p+}, un précipité et un ou plusieurs complexes. La solubilité de C_xA_y varie fortement avec la quantité d'anions introduits.

Intéressons-nous, par exemple, aux réactions entre l'ion argent Ag^+ et l'ion cyanure CN^-.

APPLICATION 4

Précipitation et dissolution du cyanure d'argent

Précipitation et dissolution du cyanure d'argent

Une solution concentrée de cyanure de sodium $(Na^+ + CN^-)$ *est progressivement ajoutée à une solution de nitrate d'argent* $(Ag^+ + NO_3^-)$ *de concentration* $c = 1{,}0 . 10^{-2}$ mol.L^{-1} .

1) *Indiquer les réactions susceptibles de se produire. Pour quelle valeur de* $pCN = -\log [CN^-]$ *, le cyanure d'argent commence-t-il à précipiter ?*

Vérifier que l'ion complexe est alors minoritaire devant l'ion argent (I).

2) *Définir et exprimer la solubilité* s *du cyanure d'argent, en présence de* AgCN(s), *en fonction de* $[CN^-]$, *de* K_s *et de* β_2.

3) *Montrer que, sur des domaines qu'on précisera,* $\log s$ *peut s'exprimer simplement en fonction de* pCN.

4) *Pour quelle valeur de* pCN, *le cyanure d'argent est-il entièrement dissous ? Vérifier que l'ion argent* (I) *est alors minoritaire devant l'ion complexe.*

5) *Tracer* $\log s = f(\text{pCN})$.

Données : $pK_s(AgCN) = 15{,}9$;
$\log \beta_2\,([Ag(CN)_2]^-) = 21{,}0$.
On supposera la dilution négligeable.

1) Lors de l'addition de la solution de cyanure de sodium, il se produit, tout d'abord, vu la stœchiométrie des réactions, un précipité de cyanure d'argent, selon l'équation :



$$Ag^+ + CN^- \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} AgCN(s) \qquad (1)$$

de constante de réaction :

$$K_1^0 = 1 / K_s = 10^{15,9} = 7{,}9\,.\,10^{15}$$

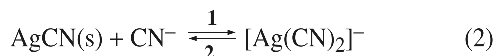
Lorsque le précipité apparaît, $[Ag^+]$ vaut encore :

$$[Ag^+] = 1{,}0\,.\,10^{-2}\ \text{mol}\,.\,\text{L}^{-1}$$

d'où : $[CN^-] = \dfrac{K_s}{[Ag^+]} = 1{,}3\,.\,10^{-14}\ \text{mol}\,.\,\text{L}^{-1}$

soit : **pCN = 13,9**

Le précipité se dissout partiellement par formation du complexe $[Ag(CN)_2]^-$ selon l'équation :



$$AgCN(s) + CN^- \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} [Ag(CN)_2]^- \qquad (2)$$

de constante de réaction K_2^0 .

$$K_2^0 = \frac{[[Ag(CN)_2]^-]}{[CN^-]} = \frac{[[Ag(CN)_2]^-]}{[CN^-]}\,.\,\frac{[CN^-]\,.\,[Ag^+]}{[CN^-]\,.\,[Ag^+]}$$
$$= \beta_2\,.\,K_s$$

soit : $K_2^0 = 10^{5,1} = 1{,}3\,.\,10^5$

Alors : $[[Ag(CN)_2]^-] = K_2^0\,.\,[CN^-] = 1{,}7.\,10^{-9}\ \text{mol}\,.\,\text{L}^{-1}$

L'ion complexe est minoritaire devant l'ion argent (I).

Pour pCN > 13,9 , il n'y a pas de précipitation, mais il y a une très légère complexation.

2) Le cyanure d'argent se dissout par dissociation (sens **2** de la réaction (1)) et par complexation (sens **1** de la réaction (2)). La solubilité s'écrit :

$$s = [Ag^+] + [[Ag(CN)_2]^-]$$

Tant qu'il reste du cyanure d'argent solide, les deux équilibres sont réalisés, alors :

$$[Ag^+] = \frac{K_s}{[CN^-]}$$

et : $[[Ag(CN)_2]^-] = \beta_2\,.\,[Ag^+]\,.\,[CN^-]^2$

d'où : $[[Ag(CN)_2]^-] = K_s\,.\,\beta_2\,.\,[CN^-]$

soit : $$\boldsymbol{s = \frac{K_s}{[CN^-]} + K_s\,.\,\beta_2\,.\,[CN^-]}$$

En poursuivant l'ajout d'ions CN^-, l'équilibre (2) sera déplacé dans le sens **1** jusqu'à dissolution complète du précipité.

3) Dans l'expression de la solubilité, nous pouvons négliger $[[Ag(CN)_2]^-]$ devant $[Ag^+]$, si :

$$[[Ag(CN)_2]^-] \leqslant 0{,}1\,.\,[Ag^+]$$

soit si : $K_s\,.\,\beta_2\,.\,[CN^-] \leqslant 0{,}1\,.\,\dfrac{K_s}{[CN^-]}$

c'est-à-dire pour : $[CN^-] \leqslant \left(\dfrac{0{,}1}{\beta_2}\right)^{1/2}$

soit : $[CN^-] \leqslant 1{,}0\,.\,10^{-11}$ ou $pCN \geqslant 11$

Pour $pCN \geqslant 11$: $s \approx [Ag^+] \approx \dfrac{K_s}{[CN^-]}$

soit : $\log s \approx \log K_s + pCN \approx pCN - pK_s$

Donc pour pCN ⩾ 11 : $\boldsymbol{\log s \approx -15{,}9 + pCN}$

De même, nous pouvons négliger $[Ag^+]$ devant $[[Ag(CN)_2]^-]$ dans l'expression de la solubilité, si :

$$[Ag^+] \leqslant 0{,}1\,.\,[[Ag(CN)_2]^-]$$

soit si : $\dfrac{K_s}{[CN^-]} \leqslant 0{,}1\,.\,K_s\,.\,\beta_2\,.\,[CN^-]$

c'est-à-dire pour : $[CN^-] \geqslant \left(\dfrac{10}{\beta_2}\right)^{1/2}$

soit : $[CN^-] \geqslant 1{,}0\,.\,10^{-10}$ ou $pCN \leqslant 10$

Pour $pCN \leqslant 10$:

$$s \approx [[Ag(CN)_2]^-] \approx K_s\,.\,\beta_2\,.\,[CN^-]$$

soit : $\log s \approx \log (K_s\,.\,\beta_2) - pCN$

Donc pour pCN ⩽ 10 : $\boldsymbol{\log s \approx 5{,}1 - pCN}$

4) Lorsque le précipité est juste dissous :

$$[[Ag(CN)_2]^-] = 1{,}0\,.\,10^{-2}\ \text{mol}\,.\,\text{L}^{-1}$$

et : $[CN^-] = \dfrac{[[Ag(CN)_2]^-]}{K_2^0} = 7{,}7\,.\,10^{-8}\ \text{mol}\,.\,\text{L}^{-1}$

soit : **pCN = 7,1**

À cette limite de dissolution :

$$[Ag^+] = \frac{K_s}{[CN^-]} = 1{,}6\,.\,10^{-9}\ \text{mol}\,.\,\text{L}^{-1}$$

5) La solubilité est minimale pour $\dfrac{ds}{d[CN^-]} = 0$;

soit : $$\frac{-K_s}{[CN^-]^2_{min}} + K_s\beta_2 = 0$$

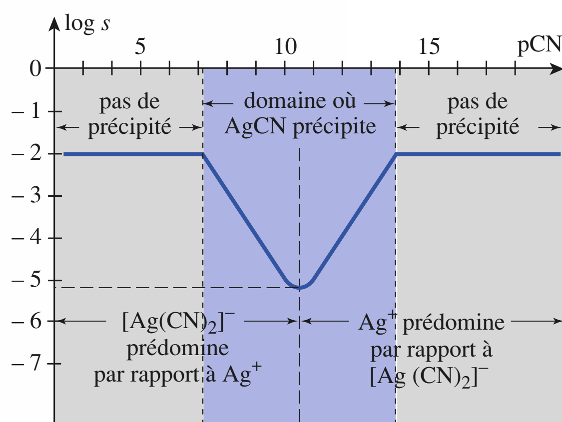
D'où : $\boldsymbol{pCN_{min} = (\log \beta_2)/2 = 10{,}5}$

et : $s_{min} = 2\,K_s\sqrt{\beta_2} = 8{,}0\,.\,10^{-6}\ \text{mol}\,.\,\text{L}^{-1}$

soit : $\boldsymbol{\log s_{min} = -5{,}1}$

Pour pCN_{min} : $[Ag^+] = [[Ag(CN)_2]^-]$

Le tracé de $\log s = f(pCN)$ ci-après présente les résultats des calculs (*doc.* 12).



Doc. 12 $\log s = f(\text{pCN})$ pour le cyanure d'argent ; la solubilité est minimale pour pCN = 10,5.

Pour s'entraîner : **ex. 12**

3 pH et précipitation

3.1 • Dissolution d'un précipité par action d'un acide

3.1.1. Expérience

Dans un tube à essai contenant une solution de chlorure de baryum, ajoutons quelques gouttes d'une solution de carbonate de sodium : un précipité blanc de carbonate de baryum $BaCO_3$ se forme. Ajoutons ensuite, goutte à goutte, une solution concentrée d'acide chlorhydrique : le précipité disparaît. L'ion H_3O^+, en réagissant avec la base CO_3^{2-}, a provoqué la dissolution du précipité selon la réaction d'équation (*) :



$$BaCO_3 + H_3O^+ \quad = \quad Ba^{2+} + HCO_3^- + H_2O$$

(*) Pour cette réaction à l'équilibre :

$$K^0 = Q_{éq} = \frac{[Ba^{2+}].[HCO_3^-]}{[H_3O^+]}$$

qui peut se réécrire :

$$K^0 = \frac{[Ba^{2+}].[HCO_3^-]}{[H_3O^+]} \times \frac{[CO_3^{2-}]}{[CO_3^{2-}]}$$

Soit :

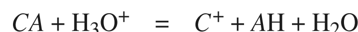
$$K^0 = [Ba^{2+}].[CO_3^{2-}].\frac{[HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}].[H_3O^+]}$$

d'où : $$K^0 = \frac{K_s(BaCO_3)}{K_A(HCO_3^-)}$$

3.1.2. Généralisation

Soit un anion A^- donnant un précipité CA avec le cation C^+. Supposons que l'anion A^- soit une base faible ; il peut alors capter un proton.

Si l'on ajoute une solution d'acide fort à une solution saturée de CA, il se produit la réaction d'équation :



$$CA + H_3O^+ \quad = \quad C^+ + AH + H_2O$$

de constante : $$K^0 = \frac{[AH].[C^+]}{[H_3O^+]} = \frac{[AH].[C^+]}{[H_3O^+]}.\frac{[A^-]}{[A^-]} = \frac{K_s}{K_A}$$

Si $K°$ est nettement supérieur à 1, et si l'acide fort est en excès, le précipité se dissout ; dans le cas contraire, toutes les espèces cœxistent. Dans tous les cas, la solubilité augmente. Ce résultat est général :

Lorsque A^- est une base faible, la solubilité du composé ionique CA augmente lorsque le pH de la solution diminue.

APPLICATION 5

Dissolution de l'acétate d'argent

1) *On introduit, sans variation de volume, une quantité* $n_0 = 1{,}0 \,.\, 10^{-2}$ mol *d'acétate d'argent dans* $V = 50{,}0$ mL *d'eau pure.*

Déterminer :

a) *les concentrations des ions argent* (I) *et acétate dans cette solution ; cette solution est-elle saturée ?*

b) *le* pH *de cette solution.*

2) *On ajoute, sans dilution, une quantité n d'acide nitrique (acide fort) jusqu'à ce que la moitié de l'acétate d'argent introduit soit dissous.*

Déterminer :

a) *le nouveau* pH *de la solution ;*

b) *la quantité n d'acide nitrique nécessaire.*

Données :

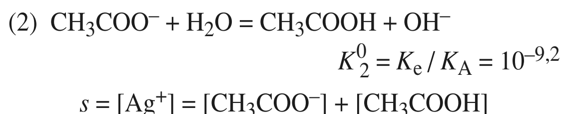
$pK_A(CH_3COOH / CH_3COO^-) = 4{,}8$;
$pK_s(CH_3COOAg) = 2{,}6$.

1) a) Supposons que la solution soit saturée : deux équilibres s'établissent selon les équations :



(1) $CH_3COOAg\,(s) = CH_3COO^- + Ag^+$

$$K_1^0 = K_s = 10^{-2{,}6}$$



(2) $CH_3COO^- + H_2O = CH_3COOH + OH^-$

$$K_2^0 = K_e / K_A = 10^{-9{,}2}$$

$$s = [Ag^+] = [CH_3COO^-] + [CH_3COOH]$$

La dissolution de CH_3COOAg libère la base faible CH_3COO^-. Le milieu devient basique ; son pH supérieur à 7, soit ici pH >> pK_A. Donc $[CH_3COOH]$ est négligeable ; d'où :

$$\boldsymbol{s} = [Ag^+] \approx [CH_3COO^-] \approx (K_s)^{1/2}$$

$$\boldsymbol{s \approx 5{,}0 \,.\, 10^{-2}\ mol \,.\, L^{-1}}$$

$n_0 / V = 0{,}20\ mol \,.\, L^{-1}$; s étant inférieur à n_0 / V, la solution est bien saturée.

b) Pour la détermination du pH, il suffit de considérer la réaction (2), d'où :

$$[CH_3COOH] = [OH^-] = \omega$$

D'autre part, comme K_2^0 est très faible :

$$[CH_3COO^-] = s - [CH_3COOH] \approx s$$

d'où : $K_2^0 = K_B \approx \dfrac{\omega^2}{s}$, soit $\omega = (K_B \,.\, s)^{1/2}$

$$\omega = 5{,}6 \,.\, 10^{-6}\ mol \,.\, L^{-1}$$

soit : **pH = 8,7**

<u>*Remarque*</u> *:*

La valeur trouvée pour le pH *de la solution confirme les hypothèses faites.*

2) L'addition de la solution d'acide nitrique HNO_3 totalement dissocié en ions H_3O^+ et NO_3^- provoque la dissolution partielle du précipité selon la réaction d'équation :



$CH_3COOAg\,(s) + H_3O^+ = CH_3COOH + Ag^+ + H_2O$ (3)

avec : $K_3^0 = K_s / K_A = 10^{2{,}2}$

a) Lorsque la moitié de l'acétate d'argent introduit est dissous :

$$[Ag^+] = \frac{n_0}{2 \,.\, V} = 0{,}10\ mol \,.\, L^{-1}$$

alors : $[CH_3COO^-] = \dfrac{K_s}{[Ag^+]} = 2{,}5 \,.\, 10^{-2}\ mol \,.\, L^{-1}$

La conservation de l'acide acétique et des ions acétate en solution donne :

$$[CH_3COOH] + [CH_3COO^-] = \frac{n_0}{2 \,.\, V}$$

d'où : $[CH_3COOH] = \dfrac{n_0}{2 \,.\, V} - [CH_3COO^-]$

soit : $[CH_3COOH] = 7{,}5 \,.\, 10^{-2}\ mol \,.\, L^{-1}$

d'où : $\mathbf{pH} = pK_A + \log \dfrac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$

pH = 4,3

b) Les ions H_3O^+ introduits participent à la réaction (3) ou se retrouvent libres en solution :

$n(H_3O^+)_{introduits} = n(H_3O^+)_{libres} + n(CH_3COOH)_{apparus}$

$n(H_3O^+)_{introduits} = V \,.\, ([H_3O^+] + [CH_3COOH])$

or : $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 5{,}0 \,.\, 10^{-5}\ mol \,.\, L^{-1}$

$[CH_3COOH] = 7{,}5 \,.\, 10^{-2}\ mol \,.\, L^{-1}$

d'où : $n(H_3O^+)_{introduits} \approx n(CH_3COOH)_{apparus}$

et : $\boldsymbol{n = 3{,}8 \,.\, 10^{-3}}$ **mol**



Pour s'entraîner : **ex. 15 et 16**

3.2 • Précipitation des sulfures métalliques

De très nombreux cations métalliques donnent des précipités avec les ions sulfure ; l'ion sulfure S^{2-} étant une dibase, les précipitations des sulfures dépendent du pH. Cette propriété peut être utilisée pour séparer les cations métalliques présents dans un minerai après dissolution de celui-ci dans un milieu de pH contrôlé.
Précisons la méthode sur un exemple.

APPLICATION 6

Séparation de cations métalliques

Une solution est maintenue saturée en sulfure d'hydrogène, H_2S*, de façon telle que :*

$$[H_2S] = c = 1{,}0 \,.\, 10^{-2}\ \text{mol}\,.\,\text{L}^{-1}$$

On peut faire varier son pH *à l'aide de solutions tampons. Déterminer pour quelles valeurs de* pH *précipitent* MnS, FeS *et* CoS*, si initialement :*

$$[Mn^{2+}]_0 = [Fe^{2+}]_0 = [Co^{2+}]_0 = c' = 1{,}0 \,.\, 10^{-4}\ \text{mol}\,.\,\text{L}^{-1}$$

Données :
$pK_{A1}(H_2S / HS^-) = 7{,}0$; $pK_{A2}(HS^- / S^{2-}) = 13$;
$pK_s(MnS) = 9{,}6$; $pK_s(FeS) = 17{,}2$;
$pK_s(CoS) = 20{,}4$.

Notons M^{2+} les cations métalliques ; il y aura précipité si les concentrations apportées en M^{2+} et en S^{2-} vérifient : $[M^{2+}] \,.\, [S^{2-}] \geqslant K_s$

soit : $$[S^{2-}] \geqslant \frac{K_s}{c'} \qquad \textbf{(a)}$$

La concentration en sulfure d'hydrogène étant maintenue constante, $[S^{2-}]$ s'exprime simplement en fonction de K_{A1}, K_{A2}, c et $h = [H_3O^+]$.

En effet : $$K_{A1} \,.\, K_{A2} = \frac{[S^{2-}] \,.\, h^2}{[H_2S]}$$

d'où : $$[S^{2-}] = \frac{K_{A1} \,.\, K_{A2} \,.\, [H_2S]}{h^2} = \frac{K_{A1} \,.\, K_{A2} \,.\, c}{h^2} \qquad \textbf{(b)}$$

En reportant la relation **(a)** dans la relation **(b)** , il vient :

$$\frac{K_{A1} \,.\, K_{A2} \,.\, c}{h^2} \geqslant \frac{K_s}{c'}$$

d'où : $$h^2 \leqslant \frac{K_{A1} \,.\, K_{A2} \,.\, c \,.\, c'}{K_s}$$

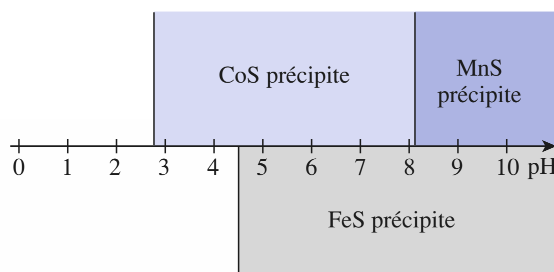
soit : $$\text{pH} \geqslant \frac{pK_{A_1} + pK_{A_2} - \log(c \,.\, c') - pK_s}{2} \qquad \textbf{(c)}$$

Numériquement, le sulfure métallique MS, de produit de solubilité K_s , précipite si :

$$\mathbf{pH \geqslant 13 - \frac{1}{2}\, p}K_s$$

soit :
- pour MnS, si pH ⩾ 8,2
- pour FeS, si pH ⩾ 4,4
- pour CoS, si pH ⩾ 2,8

Le *document* 13 résume les résultats obtenus.



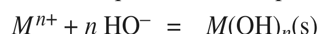
Doc. 13 pH de précipitation des sulfures métalliques lorsque : $[H_2S] = 1{,}0 \,.\, 10^{-2}\ \text{mol}\,.\,\text{L}^{-1}$
et : $[M^{2+}]_0 = c' = 1{,}0 \,.\, 10^{-4}\ \text{mol}\,.\,\text{L}^{-1}$

***Pour s'entraîner :* ex. 21**

3.3 • Précipitation des hydroxydes métalliques

3.3.1. pH de précipitation des hydroxydes métalliques

■ De très nombreux cations métalliques Al^{3+}, Zn^{2+}, Ca^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, … donnent un précipité en présence d'ions hydroxyde.
Pour un cation de formule M^{n+}, l'équation de cette précipitation s'écrit :

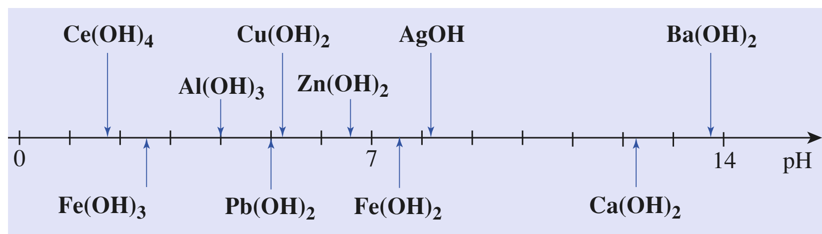


$$M^{n+} + n\, HO^- = M(OH)_n(s)$$

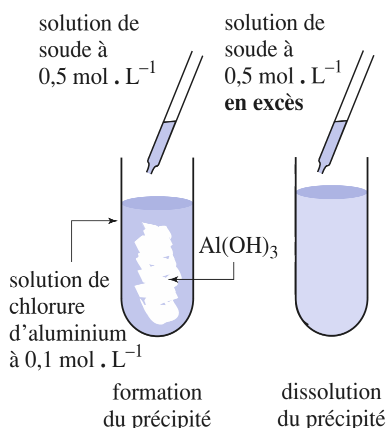
■ Soit c, la concentration de la solution en M^{n+} ; pour quelle valeur du pH observe-t-on l'apparition du précipité ?

Lorsque le précipité apparaît, les concentrations en ions M^{n+} et HO^- sont telles que :
$$[M^{n+}].[HO^-]^n = K_s$$
soit :
$$[HO^-] = \left(\frac{K_s}{[M^{n+}]}\right)^{1/n}$$
d'où :
$$pOH = (pK_s + \log[M^{n+}])/n$$
et :
$$\boldsymbol{pH = pK_e - \frac{(pK_s + \log[M^{n+}])}{n}} \qquad \textbf{(18.6)}$$

Pour $[M^{n+}] = 1{,}0.10^{-2}\ mol.L^{-1}$, il vient à 25 °C (*doc.* 14) :
• pour $Al(OH)_3$, $pK_s = 32$, $pH = 4{,}0$;
• pour $Zn(OH)_2$, $pK_s = 16{,}4$, $pH = 6{,}8$;
• pour $Ca(OH)_2$, $pK_s = 5{,}2$, $pH = 12{,}4$.



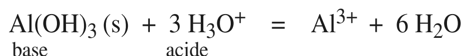
Doc. 14 pH de précipitation de quelques hydroxydes métalliques à 25 °C lorsque $[M^{n+}]_0 = 1{,}0.10^{-2}\ mol.L^{-1}$.



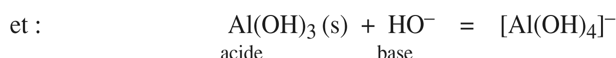
Doc. 15 Précipitation et dissolution de l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ par addition progressive d'une solution de soude à une solution de chlorure d'aluminium.

3.3.2. Cas des hydroxydes amphotères

Certains hydroxydes, tels que $Al(OH)_3$ ou $Zn(OH)_2$, sont amphotères, c'est-à-dire qu'ils peuvent se comporter comme un acide ou comme une base. Ainsi, pour $Al(OH)_3$:


$$\underset{\text{base}}{Al(OH)_3\,(s)} + \underset{\text{acide}}{3\,H_3O^+} = Al^{3+} + 6\,H_2O$$

et :


$$\underset{\text{acide}}{Al(OH)_3\,(s)} + \underset{\text{base}}{HO^-} = [Al(OH)_4]^-$$

L'ion tétrahydroxoaluminate $[Al(OH)_4]^-$ est un complexe, l'ion hydroxyde étant le ligand (*doc.* 15).

Lorsqu'un hydroxyde métallique $M(OH)_n$ est amphotère, l'addition progressive de soude à une solution contenant le cation M^{n+} provoque d'abord l'apparition du précipité $M(OH)_n$, puis sa redissolution par formation d'un complexe ; la solubilité de $M(OH)_n$ dépend alors du pH.

La solubilité de l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ en fonction du pH est étudiée dans l'*application* 7.

APPLICATION 7

Solubilité de l'hydroxyde d'aluminium

À une solution de chlorure d'aluminium de concentration $c = 1{,}0.10^{-2}\ mol.L^{-1}$, on ajoute progressivement une solution concentrée d'hydroxyde de sodium, ce qui permet de négliger la dilution.

1) *Déterminer les valeurs* pH_1 *et* pH_2 *du* pH *telles que respectivement :*

a) *le précipité d'hydroxyde d'aluminium apparaisse ;*

b) *le précipité d'hydroxyde d'aluminium disparaisse.*

2) *Exprimer la solubilité de* $Al(OH)_3$ *en fonction de* $h = [H_3O^+]$ *dans le domaine* $[pH_1 ; pH_2]$. *En déduire, en justifiant les approximations faites, les relations* $\log s = f(pH)$.

3) *Déterminer la valeur du* pH *lorsque la solubilité est minimale, et la valeur de s correspondante.*

4) *Tracer l'allure du graphe* $\log s = f(pH)$.

Données : $pK_s\ (Al(OH)_3) = 32{,}0$;
$\log \beta_4\ ([Al(OH)_4]^-) = 34{,}0$.

1) a) Soit $[Al^{3+}]_0 = c$, la concentration initiale de l'ion Al^{3+} en solution ; lorsque le précipité d'hydroxyde d'aluminium apparaît :

$$[Al^{3+}]_0 . [HO^-]^3 = K_s$$

d'où : $[HO^-] = \left(\dfrac{K_s}{[Al^{3+}]_0}\right)^{1/3} = 1{,}0 . 10^{-10}\ mol . L^{-1}$

soit : $\boldsymbol{pH_1 = 4{,}0}$

Pour pH ⩽ 4,0 il n'y a pas de précipité et $\boldsymbol{[Al^{3+}] = c}$.

b) La redissolution du précipité d'hydroxyde d'aluminium est due à la réaction d'équation :



$$Al(OH)_3\ (s) + HO^- = [Al(OH)_4]^-(aq)$$

de constante : $K^0 = \dfrac{[[Al(OH)_4]^-]}{[HO^-]}$

$$= \frac{[[Al(OH)_4]^-]}{[HO^-]} . \frac{[Al^{3+}].[HO^-]^3}{[Al^{3+}].[HO^-]^3}$$

soit : $\boldsymbol{K^0 = \beta_4 . K_s = 1{,}0 . 10^2}$

À l'instant où le précipité d'hydroxyde d'aluminium disparaît, l'aluminium se trouve en très grande majorité sous forme d'ion aluminate, alors :

$$[[Al(OH)_4]^-] \approx 1{,}0 . 10^{-2}\ mol . L^{-1}$$

il vient : $[HO^-] = \dfrac{[[Al(OH)_4]^-]}{K_s . \beta_4} = 1{,}0 . 10^{-4}\ mol . L^{-1}$

et : $\boldsymbol{pH_2 = 10{,}0}$

Pour pH ⩾ 10, $\boldsymbol{[[Al(OH)_4]^-] = c}$.

2) Lorsque le pH est inférieur à pH_1 ou supérieur à pH_2 :

$$c = [Al^{3+}] + [[Al(OH)_4]^-]$$

mais l'un des ions est nettement majoritaire.

Lorsque $pH_1 \leqslant pH \leqslant pH_2$, le précipité d'hydroxyde d'aluminium est présent, alors :

$$s = [Al^{3+}] + [[Al(OH)_4]^-]$$

soit : $s = \dfrac{K_s}{[HO^-]^3} + K_s . \beta_4 . [HO^-]$

En utilisant l'expression du produit ionique de l'eau, il vient :

$$s = \frac{K_s . h^3}{K_e^3} + \frac{K_s . \beta_4 . K_e}{h}$$

soit, numériquement :

$$\boldsymbol{s = 10^{10} . h^3 + \frac{10^{-12}}{h}}$$

■ Lorsque $[Al^{3+}] \geqslant 10 . [[Al(OH)_4]^-]$

$$\frac{K_s}{[HO^-]^3} \geqslant 10 . K_s . \beta_4 . [HO^-]$$

soit : $pH \leqslant 5{,}2$

on peut négliger $[[Al(OH)_4]^-]$ devant $[Al^{3+}]$ et :

$$s \approx [Al^{3+}] \approx 10^{10} . h^3$$

soit : $\boldsymbol{\log s = 10 - 3\ pH}$

■ Lorsque $[[Al(OH)_4]^-] \geqslant 10 . [Al^{3+}]$:

$$K_s . \beta_4 . [HO^-] \geqslant 10 . \frac{K_s}{[HO^-]^3}$$

soit : $pH \geqslant 5{,}8$

on peut négliger $[Al^{3+}]$ devant $[[Al(OH)_4]^-]$ et :

$$s \approx [[Al(OH)_4]^-] \approx \frac{10^{-12}}{h}$$

soit : $\boldsymbol{\log s = -12 + pH}$

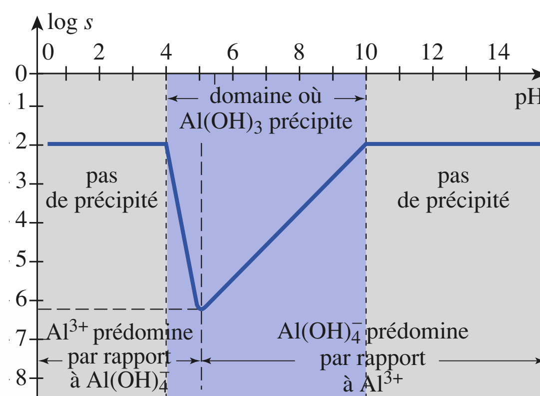
3) Lorsque la solubilité est minimale $\dfrac{ds}{dh} = 0$

soit : $3 . 10^{10} . h^2 - \dfrac{10^{-12}}{h^2} = 0$

d'où : $h_{min} = 2{,}4 . 10^{-6}\ mol . L^{-1}$, soit $pH_{min} = 5{,}6$

et : $s_{min} = 5{,}6 . 10^{-7}\ mol . L^{-1}$, soit $\log s_{min} = 6{,}3$

4) Le tracé du graphe $\log s = f(pH)$ est donné au *document* 16.



Doc. 12 $\log s = f(pH)$ pour l'hydroxyde d'aluminium dans le cas où $[Al^{3+}]_0 = 1{,}0 . 10^{-2}\ mol . L^{-1}$.

<u>*Remarque*</u> : $[Al^{3+}] = [[Al(OH)_4]^-]$ *pour* $pH = 5{,}5$, *valeur différente, ici, de* pH_{min}.



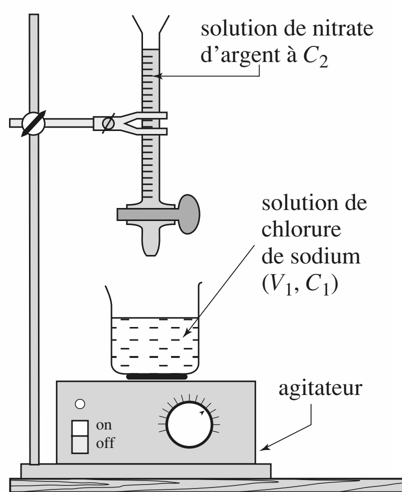
***Pour s'entraîner :* ex. 17 et 18**

4 Titrage par précipitation

Plusieurs titrages mettent en œuvre des réactions de précipitation ; comme pour les titrages déjà étudiés (*cf. chap.* 16 *et* 17), **la réaction de titrage doit être quantitative, unique et rapide**. D'autre part, d'un point de vue pratique, il est nécessaire que l'on puisse repérer l'équivalence.

Étudions, à titre d'exemple, le titrage d'une solution contenant des ions chlorure par une solution de concentration connue de nitrate d'argent. D'autres titrages seront vus dans les exercices et en travaux pratiques.

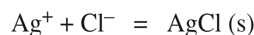
4.1 • Présentation du titrage



Doc. 17 Dispositif utilisé pour le titrage.

Soit un volume V_1 de solution de chlorure de sodium, de concentration inconnue C_1, auquel on ajoute progressivement un volume V_2 de solution de nitrate d'argent, de concentration connue C_2 (*doc.* 17).

La réaction de titrage a pour équation :



$$Ag^+ + Cl^- \;=\; AgCl\,(s)$$

sa constante vaut : $K^0 = 1/K_s = 1/([Ag^+].[Cl^-]) = 5{,}0.10^9$

La réaction est quantitative.

Apparition du précipité

Déterminons la valeur de V_2 de solution versée lorsque le précipité apparaît :

$$[Cl^-] = \frac{V_1 . C_1}{V_1 + V_2} \qquad \text{et} \qquad [Ag^+] = \frac{V_2 . C_2}{V_1 + V_2}$$

En supposant que $V_2 << V_1$, car $K^0 >> 1$, il vient :

$$[Cl^-] \approx C_1 \qquad \text{et} \qquad [Ag^+] \approx \frac{V_2 . C_2}{V_1}$$

soit : $$K_s = C_1 . \frac{V_2 . C_2}{V_1}$$

d'où : $$V_2 = \frac{K_s . V_1}{C_1 . C_2}$$

Dans le cas où $C_1 = C_2 \approx 0{,}10\ \text{mol.L}^{-1}$ et $V_1 = 10{,}0\ \text{mL}$, on trouve :

$$\mathbf{V_2 = 2{,}0.10^{-7}\ mL}$$

Le précipité apparaît dès l'ajout de la première goutte (environ 5.10^{-2} mL) de solution de nitrate d'argent, comme il est facile de le vérifier expérimentalement.

Équivalence

À l'équivalence du titrage, les quantités d'ions chlorure et argent apportées sont égales :

$$n_0(Cl^-) = n(Ag^+)_{\text{ajoutés}}$$

soit : $$C_1 . V_1 = C_2 . V_{2E}$$

et : $$C_1 = \frac{C_2 . V_{2E}}{V_1}$$

4.2 • Réalisation du titrage : détermination de l'équivalence

Trois méthodes peuvent être utilisées pour déterminer l'équivalence :
– suivi potentiométrique ;
– suivi conductimétrique ;
– utilisation d'un indicateur de fin de réaction.

4.2.1. Suivi potentiométrique

Au *chapitre* 19, nous verrons que la force électromotrices $\mathcal{E}$ d'une pile, constituée d'une électrode de référence et d'une électrode d'argent plongeant dans la solution contenant des ions argent (I) Ag^+, est une fonction affine de $\log [Ag^+]$:

$$\mathcal{E} = a + b \,.\, \log [Ag^+]$$

Étudions l'évolution de $\log [Ag^+]$ au cours du titrage.

Comme pour les titrages acido-basiques, il est intéressant de considérer la grandeur x, définie par :

$$\boldsymbol{x = \frac{V_2}{V_{2E}}}$$

de sorte que, à l'équivalence, $x = 1{,}0$.

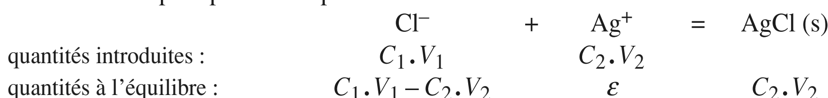
Étudions comment varie $pAg = -\log(Ag^+) = f(x)$ lors du dosage.

■ **$V_2 = 0$, soit $x = 0$**

La solution ne contient pas d'ions Ag^+ ; $\log [Ag^+]$ n'est pas défini.

■ **Avant l'équivalence, $0 < V_2 < V_{2E}$, soit $0 < x < 1$**

La réaction de précipitation se produit :



	Cl^-	+	Ag^+	=	AgCl (s)
quantités introduites :	$C_1 . V_1$		$C_2 . V_2$		
quantités à l'équilibre :	$C_1 . V_1 - C_2 . V_2$		ε		$C_2 . V_2$

En remarquant que : $$x = \frac{V_2}{V_{2E}} = \frac{C_2 . V_2}{C_2 . V_{2E}} = \frac{C_2 . V_2}{C_1 . V_1}$$

il vient, à l'équilibre : $$[Cl^-] = \frac{C_1 . V_1 - C_2 . V_2}{V_1 + V_2} = \frac{C_1 . V_1}{V_1 + V_2}(1 - x)$$

et : $$[Ag^+] = \frac{K_s}{[Cl^-]} = \frac{K_s . (V_1 + V_2)}{C_1 . V_1 . (1 - x)}$$

alors : $$\boldsymbol{\log [Ag^+] = -pK_s - \log\left(\frac{C_1 . V_1}{V_1 + V_2} . (x - 1)\right)}$$

■ **À l'équivalence, $V_2 = V_{2E}$, soit $x = 1$**

À l'équivalence, les ions Ag^+ et Cl^- ont été mélangés en quantités égales :

$$[Cl^-]_{éq} = [Ag^+]_{éq} = \sqrt{K_s} = 1{,}4 . 10^{-5} \text{ mol . L}^{-1}$$

d'où : $$\boldsymbol{\log [Ag^+] = -1/2 \, pK_s = -4{,}9}$$

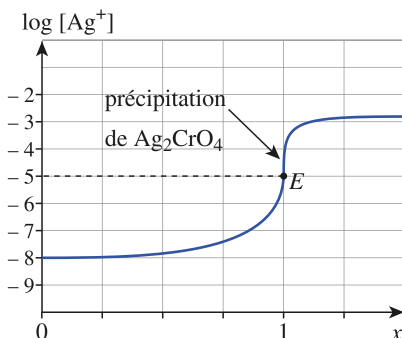
■ **Après l'équivalence, $V_2 > V_{2E}$, soit $x > 1$;**

Les ions argent ont été introduits en excès :

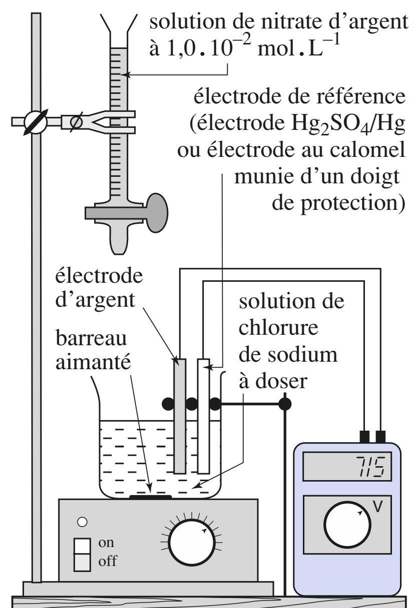
$$[Ag^+] = \frac{C_2 . V_2 - C_2 . V_{2E}}{V_1 + V_2} = \frac{C_1 . V_1}{V_1 + V_2} . (x - 1)$$

d'où : $$\boldsymbol{\log [Ag^+] = \log\left(\frac{C_1 . V_1}{V_1 + V_2} . (x - 1)\right)}$$

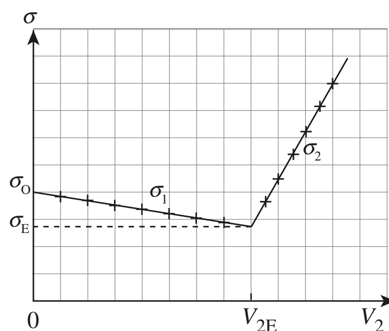
Il est alors possible de tracer le graphe $\log [Ag^+] = f(x)$ (*doc.* 18). Nous obtenons une courbe d'allure voisine de celle du titrage d'un acide par une base.



Doc. 18 R
Graphe $\log [Ag^+] = f(x)$ lors du titrage de $V_1 = 10{,}0$ ml d'une solution de chlorure de sodium de concentration $c_1 = 1{,}0 . 10^{-2}$ mol . L^{-1} par une solution de nitrate d'argent de concentration $c_2 = 1{,}0 . 10^{-2}$ mol . L^{-1}.



Doc. 19 Montage potentiométrique pour le dosage d'une solution de chlorure de sodium par une solution de nitrate d'argent. Si l'électrode de référence est une électrode au calomel, elle doit être munie d'un doigt de protection (cf. annexe 3).



Doc. 20 Graphe $\sigma = f(V_2)$ pour le titrage d'une solution de chlorure de potassium par une solution de nitrate d'argent.

(*) Pour obtenir des segments de droite on peut aussi :

• soit fortement diluer la solution titrée par ajout d'un volume suffisant d'eau distillée ou déminéralisée ;

• soit tracer $(V_1 + V_2).\sigma = f(V_2)$.

À l'équivalence, la brusque variation de log $[Ag^+]$ correspond à un saut de la valeur de la force électromotrice de la pile utilisée pour ce suivi potentiométrique (*cf. doc*. 19 et *chap*. 19)

4.2.2. Suivi conductimétrique

Tout au long du dosage pH = 7,0, soit $[H_3O^+] = [HO^-] = 1{,}0.10^{-7}$ mol.L^{-1}, nous négligerons donc la contribution des ions H_3O^+ et HO^- à la conductivité de la solution.

■ **$V_2 = 0$, soit $x = 0$**

La solution contient les ions Na^+ et Cl^- avec $[Na^+] = [Cl^-] = C_1$, d'où :

$$\boldsymbol{\sigma_0 = (\lambda^0_{Na^+} + \lambda^0_{Cl^-}).C_1}$$

■ **Avant l'équivalence, $0 < V_2 < V_{2E}$, soit $0 < x < 1$**

La solution contient les ions Na^+, Cl^- et NO_3^- tels que :

$$[Na^+] = \frac{C_1.V_1}{V_1 + V_2} \quad ; \quad [Cl^-] = \frac{C_1.V_1 - C_2.V_2}{V_1 + V_2} \quad ; \quad [NO_3^-] = \frac{C_2.V_2}{V_1 + V_2}$$

d'où :

$$\boldsymbol{\sigma_1 = \frac{C_1.V_1}{V_1 + V_2}(\lambda^0_{Na^+} + \lambda^0_{Cl^-}) + \frac{C_2.V_2}{V_1 + V_2}(\lambda^0_{NO_3^-} - \lambda^0_{Cl^-})}$$

Comme $\lambda^0_{NO_3^-} = 7{,}14$ mS.m^2.mol^{-1} et $\lambda_{Cl^-} = 7{,}63$ mS.m^2.mol^{-1}, $\sigma_1 = f(V_2)$ décroît légèrement lorsque V_2 croît.

■ **Après l'équivalence, $V_2 > V_{2E}$, soit $x > 1$**

La solution contient les ions Na^+, Ag^+ et NO_3^- tels que :

$$[Na^+] = \frac{C_1.V_1}{V_1 + V_2} \; ; \quad [NO_3^-] = \frac{C_2.V_2}{V_1 + V_2} \; ; \quad [Ag^+] = \frac{C_2.V_2 - C_1.V_1}{V_1 + V_2} \; ;$$

d'où :

$$\boldsymbol{\sigma_2 = \frac{C_1.V_1}{V_1 + V_2}(\lambda^0_{Na^+} - \lambda^0_{Ag^+}) + \frac{C_2.V_2}{V_1 + V_2}(\lambda^0_{NO_3^-} + \lambda^0_{Ag^+})}$$

Après l'équivalence, $\sigma_2 = f(V_2)$ croît nettement lorsque V_2 croît.

■ **À l'équivalence, $V_2 = V_{2E}$, soit $x = 1$**

$C_1.V_1 = C_2.V_{2E}$

et :
$$\boldsymbol{\sigma_E = \sigma_1 = \sigma_2 = \frac{C_2.V_2}{V_1 + V_2}(\lambda^0_{Na^+} + \lambda^0_{NO_3^-})}$$

L'intersection des graphes σ_1 et σ_2 permet de déterminer l'équivalence.
Si C_2 est nettement supérieure à C_1 ($C_2 >> C_1$), V_2 reste faible par rapport à V_1 ($V_2 << V_1$), la dilution est alors négligeable et les graphes $\sigma_1 = f(V_2)$ et $\sigma_2 = f(V_2)$ sont des segments de droite(*) (*doc*. 20).

4.2.3. Utilisation d'un indicateur coloré

Il est possible de repérer l'équivalence en introduisant initialement dans la solution un anion susceptible de donner un précipité de couleur différente de celle du chlorure d'argent et n'apparaissant qu'une fois les ions chlorure totalement précipités.
Pour le dosage des ions chlorure, cet ion est l'ion chromate CrO_4^{2-}, qui donne avec les ions d'argent (I) Ag^+ un précipité rouge-brique de chromate d'argent Ag_2CrO_4.
Le protocole correspondant est connu sous le nom de **méthode de Mohr**. Son principe est précisé dans l'*application 8*.

APPLICATION 8

Dosage de Mohr

On introduit, dans un bécher, les volumes $V_1 = 10{,}0 \text{ mL}$ *de solution de chlorure de sodium de concentration* C_1 inconnue et $v = 0{,}50 \text{ mL}$ *de solution de chromate de potassium de concentration* $C = 0{,}050 \text{ mol.L}^{-1}$. *On ajoute alors, à la burette, une solution de nitrate d'argent de concentration* $C_2 = 1{,}0.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. *Le précipité rouge brique apparaît pour* $V_{2E} = 7{,}8 \text{ mL}$.

1) *Quelle est la concentration des ions chlorure dans la solution dosée ?*

2) *Déterminer la concentration d'ion argent* (I) *dans le bécher lorsque le précipité rouge-brique apparaît ; en déduire celle, C', des ions chlorure dans la solution à cet instant.*

Conclure.

Données :
$pK_s(AgCl) = 9{,}7$;
$pK'_s(Ag_2CrO_4) = 11{,}8$.

1) À l'équivalence :

$$n_0(Cl^-) = n(Ag^+)_{\text{ajoutés}}$$

soit : $C_1 . V_1 = C_2 . V_{2E}$

d'où :

$$\boldsymbol{C_1 = \frac{C_2 V_{2E}}{V_1} = 7{,}8.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}}$$

2) Lorsque Ag_2CrO_4 apparaît :

$$[Ag^+]^2.[CrO_4^{2-}] = K'_s$$

soit : $[Ag^+] = \left(\dfrac{K'_s}{[CrO_4^{2-}]}\right)^{1/2}$

Dans la solution :

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{C.v}{V_1 + V_{2E} + v} = 1{,}4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

d'où :

$$\boldsymbol{[Ag^+] = 3{,}4.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{et} \quad pAg = 4{,}5}$$

En reportant cette valeur sur le graphe $\log [Ag^+] = f(x)$ (*doc.* 18), on constate que l'apparition du précipité de chromate d'argent permet de repérer l'équivalence avec précision, ce que va confirmer le calcul.

La concentration C' des ions chlorure restant dans la solution, lorsqu'apparaît le précipité de chromate d'argent, se détermine à l'aide de K_s :

$$\boldsymbol{C' = [Cl^-] = \frac{K_s}{[Ag^+]} = 5{,}9.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}}$$

Lorsqu'apparaît le précipité de chromate d'argent, le pourcentage, % Cl^-, d'ions chlorure non dosés vaut :

$$\% \, Cl^- = 100.\frac{n(Cl^-)_{\text{restant en solution}}}{n_0(Cl^-)}$$

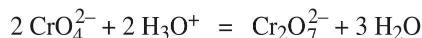
$$= 100.\frac{(V_1 + V_{2E} + v).C'}{V_1 . C_1}$$

soit : $\% \, Cl^- < 0{,}2 \, \%$

L'apparition du précipité de chromate d'argent constitue donc une méthode précise pour repérer l'équivalence du dosage.

Remarques :
La méthode de Mohr doit être utilisée pour le dosage des ions chlorure dans des solutions de pH *voisin de* 7. *En effet :*

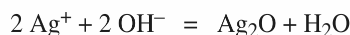
• *En milieu acide, l'ion chromate, qui est une base, réagit selon la réaction d'équation :*



$$2\,CrO_4^{2-} + 2\,H_3O^+ = Cr_2O_7^{2-} + 3\,H_2O$$

La formation du précipité de chromate d'argent n'apparaît que lorsque les ions argent sont en net excès ; le repérage de l'équivalence est alors entaché d'une erreur par excès.

• *En milieu basique, les ions argent donnent un précipité avec les ions hydroxyde selon la réaction d'équation :*



$$2\,Ag^+ + 2\,OH^- = Ag_2O + H_2O$$

La réaction de dosage n'étant plus l'unique réaction consommant les ions argent (I), *le dosage est impossible.*



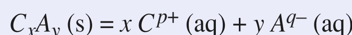
***Pour s'entraîner :* ex. 24 et 26**

CQFR

Solubilité ; produit de solubilité

■ La solubilité d'un composé A, notée s, est le quotient de la quantité A qu'il a fallu dissoudre pour obtenir une solution saturée de A, par le volume V de solution ainsi préparée, à une température donnée. Elle s'exprime généralement en $mol.L^{-1}$.

■ La constante d'équilibre de la réaction de dissolution d'un composé ionique C_xA_y(s) selon l'équation :



$$C_xA_y\,(s) = x\,C^{p+}\,(aq) + y\,A^{q-}\,(aq)$$

est appelée produit de solubilité ; elle est notée K_s.
En solution diluée, cette constante s'exprime par la relation :

$$K_s = [C^{p+}]^x \,.\, [A^{q-}]^y$$

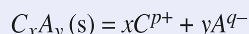
où les concentrations sont en $mol.L^{-1}$.
On définit également : $$pK_s = -\log K_s$$

■ La solubilité s d'un composé ionique dans l'eau pure est liée au produit de solubilité K_s. Ainsi :

- Pour une solution obtenue par dissolution de chlorure d'argent AgCl dans l'eau pure :
$$[Ag^+] = [Cl^-] = s \quad \text{et} \quad K_s = [Ag^+]\,.\,[Cl^-] = s^2$$

- Pour une solution obtenue par dissolution de sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3$ dans l'eau pure :
$$[SO_4^{2-}] = 3\,s \quad \text{et} \quad [Al^{3+}] = 2\,s \quad \text{et} \quad K_s = [SO_4^{2-}]^3\,.\,[Al^{3+}]^2 = 3^3\,.\,2^2\,.\,s^5$$

- Pour une solution obtenue par dissolution du composé ionique C_xA_y (s) dans l'eau pure, selon :



$$C_xA_y\,(s) = xC^{p+} + yA^{q-}$$

En l'absence de toute autre réaction mettant en jeu C^{p+} ou A^{q-} : $[C^{p+}] = x\,.\,s$ et $[A^{q-}] = y\,.\,s$

d'où : $$s = \left(\frac{K_s}{x^x\,.\,y^y}\right)^{\frac{1}{(x+y)}}$$

Facteurs influençant la solubilité

■ Lors de l'ajout, sans effet de dilution, d'ions A^{q-} ou C^{p+} à une solution saturée de C_xA_y(s), la solubilité de C_xA_y(s) diminue.

■ La participation de l'un des ions C^{p+} ou A^{q-} à la formation d'un complexe augmente la solubilité de C_xA_y(s).

■ Lorsque A^{q-} est une base faible, la solubilité du composé ionique C_xA_y(s) augmente lorsque le pH de la solution diminue.

Dosages par précipitation

Les ions chlorure Cl^- peuvent être dosés par des ions argent Ag^+ selon la méthode de Mohr ; les ions chromate CrO_4^{2-} servent d'indicateur de fin de réaction.



1 Formation et dissolution de précipités

1 • Soit les précipités suivants :

$AgCl$; PbI_2 ; $Ca_3(PO_4)_2$ et $Ce_3(AsO_4)_4$

obtenus à partir des cations Ag^+ ; Pb^{2+} ; Ca^{2+} et Ce^{4+}.

a. Écrire l'équation de la dissolution de ces précipités en solution aqueuse.

b. En déduire l'expression du produit de solubilité de chacun d'eux.

2 • Les ions phosphate PO_4^{3-} et sulfure S^{2-} donnent des précipités avec les cations Zn^{2+}, Ag^+ et Ce^{4+}.

a. Écrire l'équation de la réaction d'apparition de ces précipités à partir de leurs ions constitutifs.

b. En déduire l'expression du produit de solubilité de chacun d'eux.

2 Solubilité et produit de solubilité

Établir la relation entre le produit de solubilité K_s et la solubilité s_0 dans l'eau pure pour les corps suivants : iodate d'argent $AgIO_3$, iodure de bismuth BiI_3, chlorure de mercure (I) Hg_2Cl_2 (l'ion mercure (I) a pour formule Hg_2^{2+}).

3 Solubilités de sels d'argent

Comparer les solubilités dans l'eau pure des sels d'argent suivants : chlorure d'argent $AgCl$ ($pK_{s1} = 9{,}7$), chromate d'argent Ag_2CrO_4 ($pK_{s2} = 11{,}8$) et phosphate d'argent Ag_3PO_4 ($pK_{s3} = 19{,}9$).

4 Produit de solubilité et solubilité

Après avoir établi une relation entre la solubilité s dans l'eau pure et le produit de solubilité des composés suivants, déterminer s en supposant que les ions formés lors de la dissociation des solides ne réagissent pas avec l'eau : **SOS**

a. $ZnCO_3$ ($pK_{s1} = 10{,}8$) ;

b. $Zn(CN)_2$ ($pK_{s2} = 12{,}6$) ;

c. $Zn_3(PO_4)_2$ ($pK_{s1} = 32{,}0$).

SOS : *Faire un tableau d'avancement volumique pour les espèces dissoutes.*

5 Solubilité, produit de solubilité, condition de précipitation

1 • La solubilité de l'arséniate de cuivre (II) $Cu_3(AsO_4)_2$ dans l'eau pure est de $1{,}74\ g.L^{-1}$. En déduire sa solubilité molaire, puis son produit de solubilité et son pK_s en supposant que les ions formés lors de la dissociation du solide ne réagissent pas avec l'eau.

2 • On mélange $V_1 = 10{,}0$ mL de solution de sulfate de cuivre (II) à $C_1 = 1{,}6.10^{-2}\ mol.L^{-1}$ et un volume $V_2 = 40{,}0$ mL de solution d'arséniate de sodium à $C_2 = 2{,}0.10^{-2}\ mol.L^{-1}$.

a. Observe-t-on l'apparition d'un précipité ?

b. Même question si $C_1 = 8{,}0.10^{-2}\ mol.L^{-1}$, la concentration C_2 restant inchangée.

6 *Solubilité de l'hydroxyde de cuivre

1 • La solubilité de l'hydroxyde de cuivre (II) est, à 25 °C dans l'eau pure, de $9{,}75.10^{-6}\ g.L^{-1}$.

a. Déterminer le pH d'une solution saturée en hydroxyde de cuivre.

b. Calculer le produit de solubilité de l'hydroxyde de cuivre (II).

2 • On dispose de 5,0 mL de solution de sulfate de cuivre (II) à $C_0 = 0{,}010\ mol.L^{-1}$ dont le pH est égal à 1,0. On ajoute de la soude à $C_B = 2{,}0\ mol.L^{-1}$.

a. Déterminer le pH de début de précipitation.

b. Calculer le volume v_B de soude alors ajouté.

c. Déterminer le volume de soude à utiliser pour que la concentration en ion cuivre (II) devienne inférieure à $1{,}0.10^{-6}\ mol.L^{-1}$. Quel est alors le pH ?

7 Solubilité du chlorure d'argent

Le produit de solubilité du chlorure d'argent est de $1{,}8.10^{-10}$ à 25 °C. Calculer sa solubilité :

a. dans l'eau pure ;

b. dans une solution de nitrate d'argent à $0{,}20\ mol.L^{-1}$;

c. dans une solution d'acide chlorhydrique à $0{,}50\ mol.L^{-1}$.

8 Domaine d'existence de précipités

Soit une solution de nitrate de plomb (II), $Pb^{2+} + 2\ NO_3^-$, à $C_0 = 5{,}0.10^{-2}\ mol.L^{-1}$. On ajoute à cette solution, soit une solution d'iodure de potassium, $K^+ + I^-$, soit une solution de sulfure de sodium, $2\ Na^+ + S^{2-}$, soit une solution de phosphate de sodium, $3\ Na^+ + PO_4^{3-}$. On négligera la dilution lors de ces ajouts ainsi que les réactions basiques des anions avec l'eau.

1 • Écrire les équations de formation des trois précipités à partir de leurs ions constitutifs.

2 • Donner l'expression de chaque produit de solubilité.

3 • En déduire les valeurs de $[I^-]$, $[S^{2-}]$, $[PO_4^{3-}]$ lorsque apparaissent les précipités.

4 • Tracer alors les diagrammes d'existence de ces trois précipités.

Données :

$pK_s(PbI_2) = 9,0$; $pK_s(PbS) = 26,6$; $pK_s(Pb_3(PO_4)_2) = 42,1$.

9 Diagrammes d'existence de précipités

En présence d'ions iodure, les ions plomb Pb^{2+} donnent un précipité jaune, et les ions mercure (II) un précipité rouge-orangé.

Lorsqu'on ajoute goutte à goutte des ions mercure (II) dans un tube à essai contenant un précipité d'iodure de plomb, le précipité devient rouge-orangé dès les premières gouttes.

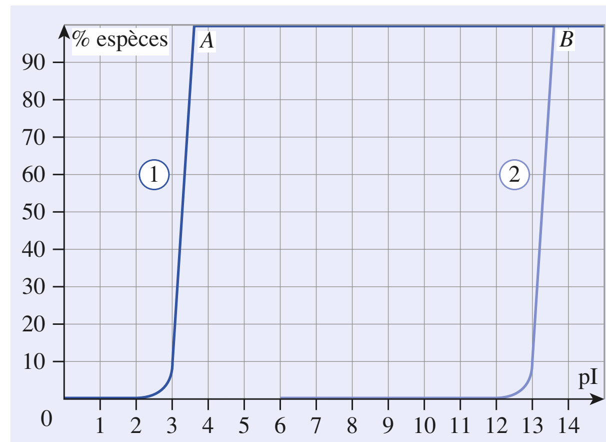
1 • Que peut-on conclure de cette observation ?

2 • Le *document* ci-dessous correspond à la simulation de l'ajout d'une solution d'ions iodure à une solution équimolaire en ions Hg^{2+} et Pb^{2+}, toutes deux à $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$. Les graphes tracés représentent le pourcentage de cations métalliques présents dans la solution en fonction de $pI = -\log [I^-]$.

a. À partir de la réponse au **1**), identifier les deux courbes tracées.

b. Que représentent les deux points anguleux A et B ? En déduire les produits de solubilité de PbI_2 et HgI_2.

c. Déterminer la constante de la réaction qui se produit lorsqu'on ajoute des ions mercure (II) à un précipité d'iodure de plomb.



10 Solubilité et dissolution du chlorure d'argent

1 • Calculer la solubilité du chlorure d'argent dans l'eau.

2 • On ajoute 100 mL d'acide chlorhydrique à $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ à 900 mL de solution saturée de chlorure d'argent. **SOS** Calculer le pH du mélange et la masse de précipité formé.

3 • Déterminer le volume de solution d'ammoniac à $5,0 \text{ mol.L}^{-1}$ qu'il faut ajouter à 1,0 L de solution saturée de chlorure d'argent en présence de $5,0 \cdot 10^{-2}$ mol de précipité pour le redissoudre complètement.

Données : pK_s (AgCl) = 9,75 ; pK_A $(NH_4^+ / NH_3) = 9,2$; $\log \beta([Ag(NH_3)_2]^+) = 7,2$.

SOS : 2) *L'acide chlorhydrique est un acide fort.*

11 Solubilité de AgBr en présence d'ions thiosulfate

Le bromure d'argent peut se dissoudre dans une solution de thiosulfate de sodium sous forme d'ion complexe dithiosulfatoargentate (I) $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$. On sature en AgBr une solution à $C_0 \text{ mol.L}^{-1}$ de thiosulfate de sodium.

1 • Écrire les équations reliant la solubilité s de AgBr aux concentrations des diverses espèces en solution.

2 • Calculer s, $[S_2O_3^{2-}]$ et $[Ag^+]$ pour $C_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

Données : pK_s (AgBr) = 12,3 ; $\log \beta([Ag(S_2O_3)_2]^{3-}) = 13,3$.

12 *Solubilité de l'oxalate de cadmium

1 • À une solution à $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de nitrate de cadmium, on ajoute progressivement de l'oxalate de sodium. Calculer, en négligeant le caractère basique des ions oxalate, leur concentration lorsqu'apparaît un précipité.

2 • L'oxalate de cadmium CdC_2O_4 est soluble dans un excès d'oxalate par formation du complexe $[Cd(C_2O_4)_2]^{2-}$.

a. Nommer ce complexe. Écrire l'équation de sa formation par redissolution du précipité ; la constante de cet équilibre vaut $10^{-2,5}$.

b. Définir la solubilité s de l'oxalate de cadmium ; l'exprimer en fonction de $[C_2O_4^{2-}]$.

c. Représenter graphiquement les variations de $\log s$ en fonction de $pOx = -\log [C_2O_4^{2-}]$. **SOS**

3 • Quelle proportion de cadmium peut précipiter au maximum dans la solution précédente ?

Donnée : pK_s $(CdC_2O_4) = 7,8$.

SOS : *Revoir l'*application 4 *et négliger* $[X]$ *devant* $[Y]$ si $[X] \leqslant [Y]/10$ *afin de linéariser* $\log s = f(pOx)$.

13 Solubilité du nitrite d'argent AgNO2

Le produit de solubilité du nitrite d'argent est de $7{,}2 . 10^{-4}$.

1 • Calculer la solubilité de ce sel dans l'eau pure :

a. en négligeant le caractère basique de NO_2^- ;

b. en tenant compte de ce caractère, sachant que HNO_2 est un acide faible de $pK_A = 3{,}3$. Conclure.

2 • Déterminer la solubilité de $AgNO_2$ dans une solution de nitrate d'argent à $c = 0{,}12\ mol . L^{-1}$.

14 Acétate d'argent

1 • Calculer les concentrations et le pH dans une solution saturée en acétate d'argent $AgCH_3COO$.

2 • À $V = 100$ mL de cette solution, on ajoute une quantité $n = 0{,}10$ mol d'acétate de sodium solide. Déterminer la masse d'acétate d'argent alors précipitée.

Données :
$pK_s\ (AgCH_3COO) = 2{,}60$;
$pK_A\ (CH_3COOH / CH_3COO^-) = 4{,}75$.

15 Solubilités du sulfate de baryum

Calculer et comparer les solubilités du sulfate de baryum dans :

a. l'eau ;

b. une solution à $1{,}0\ mol . L^{-1}$ d'acide chlorhydrique ;

c. une solution à $1{,}0\ mol . L^{-1}$ de soude ;

d. une solution à $1{,}0\ mol . L^{-1}$ d'acide acétique.

Données : $pK_s\ (BaSO_4) = 10$;
$pK_1 = pK_A\ (HSO_4^- / SO_4^{2-}) = 2{,}0$;
$pK_2 = pK_A\ (CH_3COOH / CH_3COO^-) = 4{,}8$.

16 Fluorine CaF_2

1 • Établir la relation reliant la solubilité s du fluorure de calcium, son produit de solubilité K_s, la constante K_A d'acidité de l'acide fluorhydrique HF et la concentration h en ions H_3O^+ dans la solution.

2 • La solubilité du fluorure de calcium vaut respectivement $6{,}3 . 10^{-3}\ mol . L^{-1}$ à pH = 1,0 et $2{,}0 . 10^{-4}\ mol . L^{-1}$ à pH = 6,0 .
En déduire les valeurs de K_s et K_A .

3 • Tracer la courbe $\log s = f(pH)$.

SOS : *Procédés aux approximations habituelles pour linéariser* log *s* = *f*(pH) ; *revoir l'*application 4.

17 Solubilité de l'hydroxyde de zinc

On introduit $n = 1{,}0 . 10^{-2}$ mol de $Zn(OH)_2$ dans 1,00 L d'eau. Étudier la solubilité de l'hydroxyde de zinc en fonction du pH.

Données :
$pK_s\ (Zn(OH)_2) = 16{,}4$;
$\log \beta([Zn(OH)_4]^{2-}) = 15{,}4$.

18 *Solubilité de l'hydroxyde de magnésium

1 • Soit s la solubilité de l'hydroxyde de magnésium ; établir la relation $\log(s) = f(pH)$ pour une solution saturée en $Mg(OH)_2$. Calculer s pour pH = 8,0 et 11,0.

2 • On fait varier, par addition de soude concentrée, le pH d'une solution de chlorure de magnésium à $c = 0{,}20\ mol . L^{-1}$. Déterminer le pH de début de précipitation.

3 • Dans 1,00 L d'une solution aqueuse de chlorure de magnésium à $c = 0{,}20\ mol . L^{-1}$ et de chlorure d'ammonium à $c' = 1{,}0\ mol . L^{-1}$, on fait barboter de l'ammoniac, sans variation appréciable du volume de la solution.
Déterminer la quantité d'ammoniac qu'il faut introduire dans la solution pour que l'hydroxyde de magnésium commence à précipiter.

Données :
$pK_s\ (Mg(OH)_2) = 11$; $pK_A\ (NH_4^+ / NH_3) = 9{,}2$

Utilisation des acquis

19 *Précipitations, complexation, dosage

Dans 1,00 L d'eau, on introduit une quantité $n = 1{,}0 . 10^{-3}$ mol de chlorure de fer (III) et 0,10 mol de thiocyanate de potassium $K^+ + SCN^-$. La coloration rouge de l'ion complexe $[FeSCN]^{2+}$ est visible si la concentration de cet ion est supérieure à $3{,}2 . 10^{-6}\ mol . L^{-1}$.

1 • La solution préparée est-elle colorée ?

2 • À la solution précédente, on ajoute progressivement de la soude concentrée. À partir de quel pH la coloration rouge disparaîtra-t-elle ?

3 • Lorsqu'on verse une solution contenant des ions thiocyanate SCN^- dans une solution contenant des ions argent (I), on observe l'apparition d'un précipité blanc de thiocyanate d'argent. La fin de cette réaction peut être décelée en ajoutant des ions fer (III) qui, avec les ions SCN^- en excès, donnent le complexe rouge.

Dans un volume $V = 10{,}0$ mL de solution à $C = 9{,}5 . 10^{-2}$ mol.L^{-1} en ions Ag^+ et à $C' = 1{,}0 . 10^{-2}$ mol.L^{-1} en ions Fe^{3+}, on verse progressivement un volume v d'une solution à $c = 0{,}10$ mol.L^{-1} de thiocyanate de potassium, jusqu'à l'équivalence repérée par l'apparition de la coloration rouge.

a. Déterminer le volume v_E versé à l'équivalence. Pour faire les approximations, on utilisera le fait que v_E est voisin de 10 mL.

b. Déterminer les concentrations en Fe^{3+}, Ag^+ et SCN^- dans le mélange à l'équivalence. Conclure quant à l'utilisation de Fe^{3+} comme indicateur de fin de dosage.

Données :
$pK_s(Fe(OH)_3) = 36{,}0$;
$\log \beta([FeSCN]^{2+}) = 2{,}0$; $pK_s(AgSCN) = 12{,}0$.

20 *Précipitation et complexation

L'ion aluminium (III) donne avec les ions hydroxyde un précipité de $pK_s = 33$ et avec les ions oxalate $C_2O_4^{2-}$ notés Ox un complexe : l'ion trioxalatoaluminate (III) $[Al(Ox)_3]^{3-}$ de constante de formation telle que $\log \beta = 13$.
Soit une solution à 0,10 mol.L^{-1} en ions Al^{3+}.

1 • Calculer le pH de précipitation de l'hydroxyde d'aluminium en l'absence d'ions oxalate.

2 • Montrer qu'en présence d'ions oxalate à 1,0 mol.L^{-1}, il n'y a pas de précipité d'hydroxyde à pH = 6,3. Déterminer la valeur minimale du pH pour laquelle le précipité apparaît.

3 • Indiquer l'intérêt pratique de ces résultats.

Données :
$pK_A(H_2C_2O_4 / HC_2O_4^-) = 1{,}25$;
$pK_A(HC_2O_4^- / C_2O_4^{2-}) = 4{,}3$.

21 Précipitation de sulfures

Une solution A contient des ions Cd^{2+}, Cu^{2+} et Mn^{2+} tous à la même concentration de $1{,}0 . 10^{-2}$ mol.L^{-1}. Un barbotage de sulfure d'hydrogène H_2S gazeux dans ce mélange maintient la concentration en H_2S dissous à 0,10 mol.L^{-1}.

1 • Quels précipités observera-t-on si on fixe le pH à 4,0 à l'aide d'une solution tampon ?

2 • Quel pH observera-t-on si, la solution n'étant pas tamponnée, la précipitation des mêmes sulfures est totale ? **SOS**

Données : $pK_A(H_2S / HS^-) = 7$; $pK_A(HS^- / S^{2-}) = 13$;
$pK_s(CdS) = 28{,}4$; $pK_s(CuS) = 44$;
$pK_s(MnS) = 9{,}6$.

SOS : *Montrer qu'alors les réactions entre les ions* M^{2+} *et* H_2S *sont quasi totales.*

22 *Précipitation sélective en fonction du pH

À 1,00 L de solution contenant des quantités $n = 1{,}0 . 10^{-2}$ mol d'ions baryum Ba^{2+} et $n' = 1{,}0 . 10^{-2}$ mol d'ions strontium Sr^{2+}, on ajoute 0,10 mol de K_2CrO_4. Entre quelles limites faut-il maintenir le pH du mélange pour que 99 % au moins du chromate de baryum précipite sans que plus de 1 % de chromate de strontium ne précipite ? **SOS**

Données :
$pK_s(BaCrO_4) = 9{,}7$; $pK_s(SrCrO_4) = 4{,}4$;
$pK_A(HCrO_4^- / CrO_4^{2-}) = 6{,}4$.

SOS : *À partir des conditions imposées, déterminer, dans chaque cas,* $[M^{2+}]$ *puis* $[CrO_4^{2-}]$. *En écrivant la conservation de la quantité d'ions chromate initialement introduits et présents sous forme* CrO_4^{2-}, $HCrO_4^-$, $MCrO_4$ (s), *déterminer* $[HCrO_4^-]$ *et le* pH.

23 **Solubilité du carbonate de baryum en fonction du pH

On veut dissoudre du carbonate de baryum dans une solution de pH variable.

1 • Exprimer la solubilité s du carbonate de baryum en fonction de h, K_{A1}, K_{A2} et K_s. **SOS**

2 • Tracer la courbe $\log s = f(\text{pH})$ pour $4 < \text{pH} < 9$. **SOS**

3 • Déterminer graphiquement la valeur du pH nécessaire pour que la solubilité s soit de $1{,}0 . 10^{-2}$ mol.L^{-1}.

Données :
$pK_s(BaCO_3) = 8{,}3$; $pK_{A1}(CO_2 / HCO_3^-) = 6{,}4$;
$pK_{A2}(HCO_3^- / CO_3^{2-}) = 10{,}3$.

SOS : 1 • *Les ions* CO_3^{2-} *qui apparaissent lors de la dissolution de* $BaCO_3$ *peuvent se retrouver sous la forme de* CO_3^{2-}, HCO_3^- *et* CO_2.
2 • *Calculer* $\log s$ *pour* pH = 4, 5, …, 9.

Exercices en relation avec les travaux pratiques

24 Étude de précipitations par conductimétrie

À 25 °C, on agite de l'hydroxyde de cadmium dans de l'eau pure de conductivité $\sigma_{eau} = 72$ µS.m^{-1}. Après saturation et filtration, on mesure la conductivité de la solution ainsi préparée : on trouve $\sigma_{sol} = 630$ µS.m^{-1}.

1 • Que représente $(\sigma_{sol} - \sigma_{eau})$?

2 • En déduire le produit de solubilité de l'hydroxyde de cadmium.

3 • On étudie, par conductimétrie, le dosage d'un volume $V_0 = 50{,}0$ mL de solution d'acide chlorhydrique, $H_3O^+ + Cl^-$, à $C_1 = 7{,}0 . 10^{-2}$ mol . L^{-1} et de chlorure de cadmium, $Cd^{2+} + 2Cl^-$ à $C_2 = 4{,}5 . 10^{-2}$ mol . L^{-1}. La solution titrante est une solution de soude à $C_s = 1{,}0$ mol . L^{-1}.

a. Écrire les équations des deux réactions mises en jeu lors de ce dosage. Les ions H_3O^+ réagissent en premier. Justifier cette observation. **SOS**

b. Déterminer les deux volumes équivalents V_{E1} et V_{E2}.

c. Tracer, en la justifiant, l'allure du graphe $\sigma = f(V_s)$ obtenu lors de ce dosage.

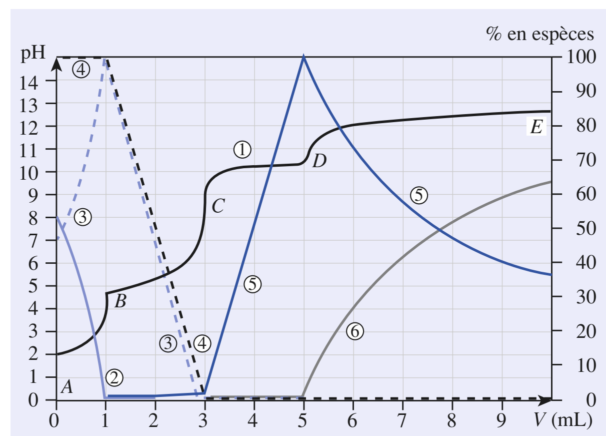
Données :

Conductivités molaires limites ioniques λ^0 à 25 °C en mS . m^2 . mol^{-1}.

H_3O^+ : 35,0 ; HO^- : 19,9 ; Cd^{2+} : 10,8 ; Cl^- : 7,6 ; Na^+ : 5,0.

SOS : *Comparer les deux constantes de réaction pour des équations attribuant le même nombre stœchiométrique au réactif limitant, ici* HO^-.

25 **Dosage de l'acide phosphorique en présence d'argent



On ajoute, à la burette, un volume V de solution de soude à 0,20 mol . L^{-1} à un volume $V = 10{,}0$ mL d'une solution contenant de l'acide phosphorique H_3PO_4 à $2{,}0 . 10^{-2}$ mol . L^{-1} et du nitrate d'argent à $6{,}0 . 10^{-2}$ mol . L^{-1}.

Le *document* précédent donne les graphes relatifs à ce dosage, obtenus par simulation. Les courbes tracées représentent pH = $f(V)$, le pourcentage de chacune des espèces en solution contenant l'élément phosphore et le pourcentage d'ions argent (I) en solution.

1 • Identifier chacune des courbes.

2 • Écrire, pour chacune des portions AB, BC, CD et DE, l'équation de la réaction prépondérante qui se produit sachant que les précipités Ag_3PO_4 et AgOH apparaissent lors de ce dosage.

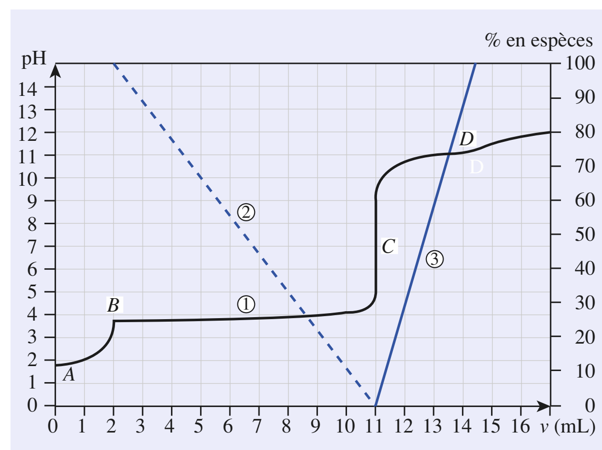
Données : Constantes d'acidité de l'acide phosphorique :

$pK_{A1} = 2{,}1$; $pK_{A2} = 7{,}2$; $pK_{A3} = 12{,}1$.

26 **Détermination de constantes par pH-métrie

Le *document* ci-dessous donne les graphes obtenus par simulation du dosage de $V_0 = 10{,}0$ mL d'une solution contenant de l'acide chlorhydrique à la concentration C_1 et du chlorure d'aluminium à la concentration C_2 par une solution de soude à 0,100 mol . L^{-1}.

Les courbes tracées représentent pH = $f(v)$ et le pourcentage de chacune des espèces en solution contenant l'élément aluminium, c'est-à-dire Al^{3+} et $[Al(OH)_4]^-$.



1 • Identifier chacune des courbes.

2 • Pour chacune des portions AB, BC et CD, écrire l'équation de la réaction prépondérante qui se produit.

3 • En déduire C_1 et C_2.

4 • Déterminer K_s $(Al(OH)_3)$ et $\beta([Al(OH)_4]^-)$ à partir de points, pris l'un sur la portion BC, l'autre sur la portion CD.

19 Équilibres d'oxydo-réduction

OBJECTIFS

- Savoir identifier une réaction d'oxydo-réduction et équilibrer l'équation correspondante.
- Savoir interpréter le fonctionnement d'une pile.
- Savoir exprimer la relation de Nernst.
- Être capable de prévoir l'évolution et de déterminer la composition à l'équilibre d'un système rédox.
- Savoir étudier l'influence des réactions acido-basiques, de précipitation et de complexation sur l'évolution d'un système rédox.
- Savoir réaliser et exploiter un titrage rédox.

PRÉREQUIS

- Définition d'un réducteur, d'un oxydant et d'une réaction rédox (*cf.* 1[re] *S et Term. S*).
- Représentation de Lewis, de molécules et d'ions simples (*cf.* 2[de]).
- Caractéristiques d'une pile électrochimique (*cf. chap.* 2).
- Constantes caractéristiques des réactions acido-basiques, de précipitation et de complexation (*cf. chap.* 16, 17 et 18).

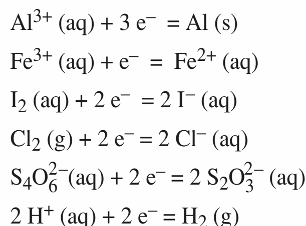
INTRODUCTION

*Le fonctionnement d'une pile électrochimique, le titrage iodométrique de la vitamine C dans un jus de fruit, l'obtention industrielle de certains composés minéraux tels que le dichlore, la soude et le zinc, la corrosion des métaux, la décomposition d'explosifs,... sont des exemples de **réactions d'oxydoréduction**.*

Dans ce chapitre, nous allons poursuivre l'étude des phénomènes d'oxydoréduction commencéeen Première S.

Après avoir rappelé les définitions de base, nous étudierons le fonctionnement d'une pile et relierons sa f.é.m. à la nature et aux concentrations des espèces oxydantes et réductrices présentes.

La relation de Nernst permettra d'étudier, de façon quantitative, l'influence des réactions acido-basiques, de précipitation et de complexation sur l'évolution d'un système rédox et de justifier les protocoles mis en œuvre pour réaliser des titrages d'oxydoréduction.



Al^{3+} (aq) + 3 e^- = Al (s)

Fe^{3+} (aq) + e^- = Fe^{2+} (aq)

I_2 (aq) + 2 e^- = 2 I^- (aq)

Cl_2 (g) + 2 e^- = 2 Cl^- (aq)

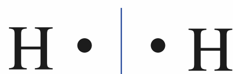
$S_4O_6^{2-}$(aq) + 2 e^- = 2 $S_2O_3^{2-}$ (aq)

2 H^+ (aq) + 2 e^- = H_2 (g)

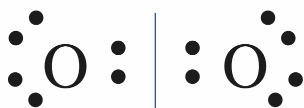
Doc. 1 Écritures formelles de couples rédox ou demi-équations d'oxydo-réduction aussi appelées demi-équations électroniques.

élement	χ	élement	χ
F	4,0	C	2,5
O	3,5	H	2,2
Cl	3,2	Fe	1,8
N	3,0	Al	1,6
Br	2,9	Mg	1,3
I	2,7	Li	1,0
S	2,6	Na	0,9

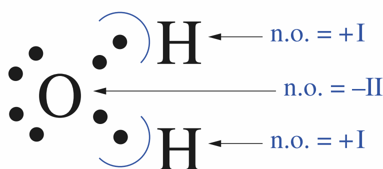
Doc. 2 Électronégativité de Pauling χ_P de quelques éléments.



a) H_2 n.o. (H) = 0



b) O_2 n.o. (O) = 0



c) H_2O : χ(O) > χ(H)

Doc. 3 Nombre d'oxydation de O et H dans les corps simples **(a)** et **(b)** et dans l'eau **(c)**.

(*) Cette représentation, déjà vue en Seconde a été revue et complétée au *chapitre* 2.

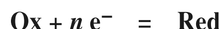
1 Équilibres d'oxydoréduction

1.1 • Couple oxydant-réducteur

Un réducteur est une espèce atomique, moléculaire ou ionique susceptible de céder un ou plusieurs électrons.

Un oxydant est une espèce atomique, moléculaire ou ionique susceptible de capter un ou plusieurs électrons.

Ces deux définitions sont complémentaires : à tout oxydant **Ox** correspond un réducteur **Red** selon le schéma formel, appelé demi-équation d'oxydoréduction ou demi-équation électronique :



$$\mathbf{Ox} + n\, e^- \;=\; \mathbf{Red}$$

Cette écriture traduit la possibilité de passage de Ox à Red et réciproquement par transfert d'électrons. Cette écriture est formelle puisque les électrons n'existent pas à l'état libre en solution aqueuse.

L'oxydant et le réducteur ainsi reliés sont dits **conjugués** : ils forment un **couple rédox**, noté **Ox / Red**.

Une réduction correspond à un gain d'électrons alors qu'une oxydation correspond à une perte d'électrons.

Pour savoir si, au cours d'une réaction, une espèce a été réduite ou oxydée, on peut :
– chercher son espèce conjuguée et écrire l'équation formelle d'échange d'électrons ;
– utiliser les **nombres d'oxydation**.

1.2 • Nombres d'oxydation

1.2.1. Définitions

Le **nombre d'oxydation** (noté **n.o.**) ou **degré d'oxydation** permet de déterminer l'état d'oxydation d'un élément, que cet élément soit seul ou engagé dans un édifice moléculaire ou ionique.

Le nombre d'oxydation est un **nombre entier algébrique**, noté en chiffres romains. Précisons les règles qui permettent de le déterminer.

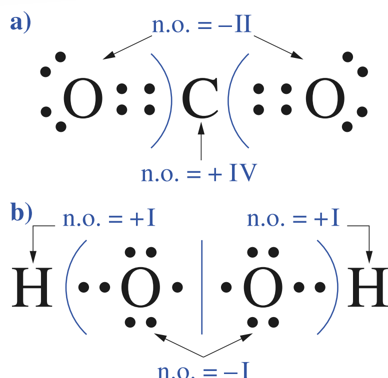
Première règle : **Le nombre d'oxydation d'un élément dans une espèce monoatomique est égal à la charge algébrique de cette espèce.**

Exemples : Pour le métal Na, n.o.(Na) = 0 ; pour l'ion Fe^{3+}, n.o.(Fe) = + III
pour l'ion Cl^-, n.o.(Cl) = – I ; pour l'ion O^{2-}, n.o.(O) = – II.

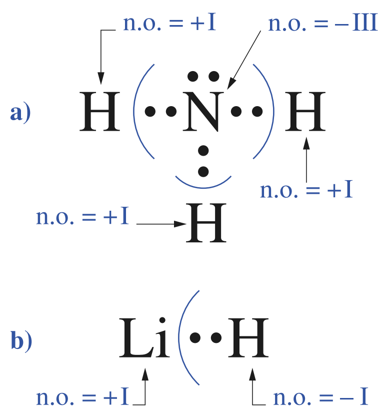
Deuxième règle : **Quand deux éléments sont unis par une liaison covalente, les électrons de la liaison sont attribués arbitrairement à l'élément le plus électronégatif (*doc.* 2). Le nombre d'oxydation de chaque élément est alors égal au nombre de charge fictif qui lui est ainsi attribué.**

Pour déterminer le nombre d'oxydation d'un élément dans un édifice, il faut :
– établir la représentation de Lewis(*) de cet édifice ;
– attribuer le (ou les) doublet(s) de liaison à l'atome le plus électronégatif ;
– faire le bilan des charges.

Ainsi :
• Le nombre d'oxydation des éléments d'un corps simple est nul (*doc.* 3 a *et* b).
• Dans la molécule d'eau, le nombre d'oxydation de l'hydrogène est + **I**, celui de l'oxygène est de – **II** (*doc.* 3 c).



Doc. 4 Nombre d'oxydation de l'oxygène dans le dioxyde de carbone **(a)**, dans le peroxyde d'hydrogène **(b)**.



Doc. 5 Nombre d'oxydation de l'hydrogène dans l'ammoniac **(a)**, l'hydrure de lithium **(b)**.

n.o.(N)

- V — N_2O_5, HNO_3, NO_3^-
- IV — NO_2, N_2O_4
- III — N_2O_3, HNO_2, NO_2^-
- II — NO
- I — N_2O
- 0 — N_2
- – I — NH_2OH

Doc. 6 Nombre d'oxydation de l'azote dans divers dérivés azotés.

• **Dans la plupart des composés oxygénés, l'oxygène**, élément *divalent*, est lié à des atomes moins électronégatifs que lui (*doc.* 4 a) ; son nombre d'oxydation vaut alors **n.o.(O) = – II**.
En revanche, dans le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ou eau oxygénée, comme **dans tous les peroxydes, n.o.(O) = – I** (*doc.* 4 b).

• **Dans la plupart des composés hydrogénés, l'hydrogène**, élément *monovalent*, est lié à des atomes plus électronégatifs que lui (*doc.* 5 a) ; son nombre d'oxydation vaut alors **n.o.(H) = + I**.
En revanche, dans les hydrures métalliques (LiH, NaH), l'hydrogène est lié à des éléments moins électronégatifs que lui, alors **n.o.(H) = – I** (*doc.* 5 b).

***Troisième règle :* Dans un édifice polyatomique, la conservation de la charge impose que la somme algébrique des nombres d'oxydation multipliés par le nombre des atomes de l'élément présent dans la formule de l'édifice soit égale à la charge globale de l'édifice.**

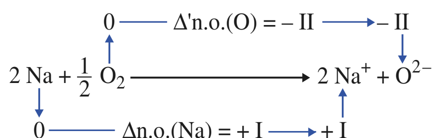
Exemples :

Dans **CO** : n.o.(C) + n.o.(O) = 0 avec n.o.(O) = – II, **n.o.(C) = II**.
Dans **CO_2** : n.o.(C) + 2 n.o.(O) = 0 avec n.o.(O) = – II, **n.o.(C) = IV**.
Dans **$C_2O_4^{2-}$** : 2 n.o.(C) + 4 n.o.(O) = – II avec n.o.(O) = – II, **n.o.(C) = III**.

Suivant le composé considéré, un élément peut prendre de très nombreuses valeurs de nombre d'oxydation (*doc.* 6).

1.2.2. Propriétés des nombres d'oxydation

■ L'équation de la combustion du sodium dans le dioxygène s'écrit :



Le sodium est oxydé, son nombre d'oxydation augmente ; l'oxygène est réduit son nombre d'oxydation diminue. Ce résultat est général :

Lorsqu'un élément est oxydé, son nombre d'oxydation croît ; celui-ci diminue lorsque l'élément est réduit.

Cette propriété peut être utilisée pour savoir si une espèce a subi une oxydation ou une réduction.

■ Les demi-équations d'oxydoréduction relatives aux couples mis en jeu dans cette réaction s'écrivent :



$$Na^+ + e^- = Na \qquad \frac{1}{2} O_2 + 2\,e^- = O^{2-}$$
$$n(e^-) = |\Delta n.o.| = +I \qquad n(e^-) = |\Delta' n.o.| = +II$$

Pour chaque couple, $n(e^-) = |\Delta n.o.|$, ce résultat est général :

Pour chaque élément, la valeur absolue de la variation globale du nombre d'oxydation est égal au nombre d'électrons transférés.

Cette propriété peut être utilisée pour déterminer le nombre d'électrons mis en jeu dans un couple redox (*cf.* § 1.4.).

■ Dans l'équation ci-dessus, le nombre d'électrons échangés entre les deux couples devant être le même, il vient : $2\,\Delta$n.o.(Na) + Δ'n.o.(O) = 0
Ce résultat est général :

Dans une réaction d'oxydoréduction, la somme des variations des n.o. des éléments affectés de leur nombre stœchiométrique est nulle.

Cette propriété peut être utilisée pour écrire les équations des réactions d'oxydo-réduction.

1.3 • Couples oxydant-réducteur de l'eau

Dans la molécule d'eau H_2O, les nombres d'oxydation respectifs des éléments hydrogène et oxygène sont + I et – II (*cf. doc.* 3 c). Il est donc possible d'envisager deux cas, suivant l'élément considéré.

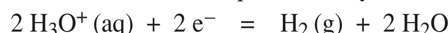
Dans l'eau H_2O, dans l'ion oxonium H_3O^+ et dans l'ion hydroxyde HO^-, l'élément hydrogène a pour n.o. + I et l'élément oxygène a pour n.o. – II.

■ **L'eau H_2O peut être oxydante :** elle subit alors une réaction de réduction au cours de laquelle le nombre d'oxydation de l'élément hydrogène diminue (celui de l'oxygène ne peut plus diminuer). On obtient en général l'élément hydrogène au degré 0, c'est-à-dire le corps simple dihydrogène $\mathbf{H_2}$. Le couple rédox alors mis en jeu est le couple $\mathbf{H_2O / H_2}$.
Le caractère oxydant de l'eau est lié à la présence de l'élément **hydrogène** avec un nombre d'oxydation égal à **+ I** ; il en est de même dans les ions oxonium H_3O^+ et hydroxyde HO^-. Aussi, suivant le pH pourra-t-on envisager les couples :



$$\mathbf{H_3O^+ / H_2} \qquad \mathbf{H_2O / H_2} \qquad \mathbf{HO^- / H_2}$$

Ainsi, en milieu acide, on écrit la demi-équation d'oxydoréduction :



$$2\,H_3O^+(aq) + 2\,e^- = H_2(g) + 2\,H_2O$$

ou plus simplement : $\mathbf{2\,H^+(aq) + 2\,e^- = H_2(g)}$

alors qu'en milieu basique, on écrit plutôt :



$$2\,H_2O + 2\,e^- = H_2(g) + 2\,HO^-(aq)$$

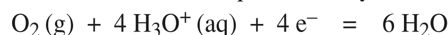
■ **L'eau H_2O peut être réductrice :** elle subit alors une réaction d'oxydation au cours de laquelle le nombre d'oxydation de l'élément oxygène augmente (celui de l'hydrogène ne peut plus augmenter). On obtient en général l'élément oxygène au degré 0, c'est-à-dire le corps simple dioxygène O_2(*). Le couple rédox alors mis en jeu est le couple $\mathbf{O_2 / H_2O}$.
Le caractère réducteur de l'eau est lié à la présence de l'élément **oxygène** avec un nombre d'oxydation égal à – II ; il en est de même dans les ions oxonium H_3O^+ et hydroxyde HO^-. Aussi, suivant le pH pourra-t-on envisager les couples :

(*) L'oxygène peut également apparaître au degré – I, dans l'eau oxygénée ; le couple redox alors mis en jeu est $\mathbf{H_2O_2} / \mathbf{H_2}$O.



$$\mathbf{O_2 / H_3O^+} \qquad \mathbf{O_2 / H_2O} \qquad \mathbf{O_2 / HO^-}$$

Ainsi, en milieu acide, on écrit la demi-équation d'oxydoréduction :



$$O_2(g) + 4\,H_3O^+(aq) + 4\,e^- = 6\,H_2O$$

ou plus simplement : $\mathbf{O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^- = 4\,H_2O}$

alors qu'en milieu basique on écrit plutôt :



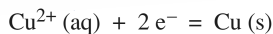
$$O_2(g) + 2\,H_2O + 4\,e^- = 4\,HO^-(aq)$$

En solution aqueuse, l'eau participe à :
– deux couples acide-base :
$\mathbf{H_3O^+ / H_2O}$ et $\mathbf{H_2O / HO^-}$
– deux couples redox :
$\mathbf{O_2 / H_2O}$ et $\mathbf{H_2O / H_2}$

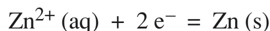
1.4 • Réaction d'oxydoréduction par transfert direct d'électrons

1.4.1. Oxydation du zinc par les ions cuivre (II)

■ **Expérience**
Dans une solution bleue de sulfate de cuivre (II), $Cu^{2+} + SO_4^{2-}$, introduisons du zinc en fine grenaille et agitons. Observons l'évolution de ce système.



$$Cu^{2+}\,(aq) + 2\,e^- = Cu\,(s)$$



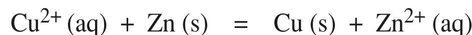
$$Zn^{2+}\,(aq) + 2\,e^- = Zn\,(s)$$

Doc. 7 Demi-équations d'oxydoréduction des couples mis en jeu.

La grenaille de zinc se recouvre d'un dépôt rouge de cuivre métallique alors que la solution se décolore progressivement. Un ajout d'hydroxyde de sodium à un extrait de cette solution en fin de décoloration fait apparaître un précipité blanc d'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_2$ caractéristique de la présence d'ions zinc (II) Zn^{2+} dans la solution.

■ **Interprétation**

Le système considéré a été le siège de la réaction d'oxydoréduction d'équation (*doc.* 7) :



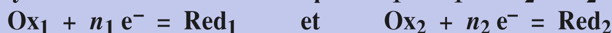
$$Cu^{2+}\,(aq) + Zn\,(s) \; = \; Cu\,(s) + Zn^{2+}\,(aq)$$

Cette réaction est le résultat d'un transfert direct d'électrons entre le métal zinc, qui est alors oxydé, et les ions cuivre (II) Cu^{2+}, qui sont simultanément réduits, lors du contact entre ces deux espèces.

1.4.2. Généralisation

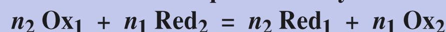
L'interprétation faite pour la réaction entre les couples Cu^{2+} / Cu et Zn^{2+}/ Zn peut être généralisée :

Soit un système constitué de deux couples Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 tels que :



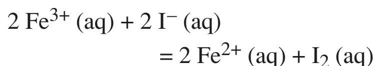
$$\mathbf{Ox_1 + n_1\,e^- = Red_1 \quad \text{et} \quad Ox_2 + n_2\,e^- = Red_2}$$

Au sein de ce système s'établit un équilibre d'oxydoréduction d'équation :

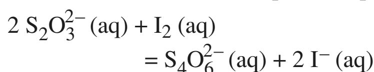


$$\mathbf{n_2\,Ox_1 + n_1\,Red_2 = n_2\,Red_1 + n_1\,Ox_2}$$

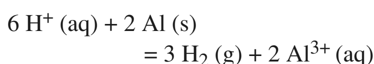
traduisant le *transfert direct* d'électrons du réducteur d'un couple vers l'oxydant de l'autre couple.



$$2\,Fe^{3+}\,(aq) + 2\,I^-\,(aq) = 2\,Fe^{2+}\,(aq) + I_2\,(aq)$$



$$2\,S_2O_3^{2-}\,(aq) + I_2\,(aq) = S_4O_6^{2-}\,(aq) + 2\,I^-\,(aq)$$



$$6\,H^+\,(aq) + 2\,Al\,(s) = 3\,H_2\,(g) + 2\,Al^{3+}\,(aq)$$

Doc. 8 Exemples de réaction d'oxydoréduction.

L'écriture de **l'équation de Nernst** (*cf.* § 4) caractéristique d'un couple rédox nécessite de connaître la demi-équation d'oxydoréduction de ce couple.

L'écriture de l'équation de la réaction d'oxydoréduction se fait en combinant les demi-équations électroniques (*cf. doc.* 1) de telle façon que **les électrons transférés n'apparaissent pas dans le bilan** (*doc.* 8).

L'établissement des demi-équations électroniques peut parfois s'avérer complexe, il convient alors de procéder avec méthode.

1.4.3. Établissement des demi-équations d'oxydoréduction

Deux méthodes peuvent être envisagées pour écrire la demi-équation d'oxydoréduction du couple $Cr_2O_7^{2-}$ / Cr^{3+}.

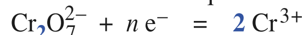
■ **Sans utiliser les nombres d'oxydation**

– Écrire la demi-équation électronique Ox + n e⁻ = Red :



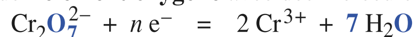
$$Cr_2O_7^{2-} + n\,e^- = Cr^{3+}$$

– Assurer la conservation des éléments autres que H et O :



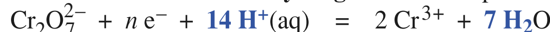
$$Cr_2O_7^{2-} + n\,e^- = 2\,Cr^{3+}$$

– Assurer la conservation de **l'élément oxygène** avec des molécules d'eau :



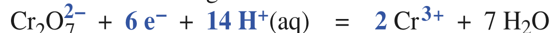
$$Cr_2O_7^{2-} + n\,e^- = 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$$

– Assurer la conservation de **l'élément hydrogène** avec des protons hydratés :



$$Cr_2O_7^{2-} + n\,e^- + 14\,H^+(aq) = 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$$

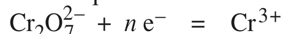
– Assurer la conservation de la charge avec les électrons :



$$Cr_2O_7^{2-} + 6\,e^- + 14\,H^+(aq) = 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$$

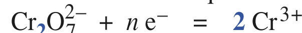
■ **En utilisant les nombres d'oxydation**

– Écrire la demi-équation électronique Ox + n e⁻ = Red :



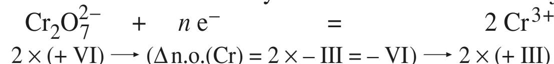
$$Cr_2O_7^{2-} + n\,e^- = Cr^{3+}$$

– Assurer la conservation des éléments autres que H et O :



$$Cr_2O_7^{2-} + n\,e^- = 2\,Cr^{3+}$$

– Calculer la variation du nombre d'oxydation de l'élément mis en jeu :



$$Cr_2O_7^{2-} \quad + \quad n\,e^- \quad = \quad 2\,Cr^{3+}$$

$$2 \times (+\,VI) \longrightarrow (\Delta n.o.(Cr) = 2 \times -\,III = -\,VI) \longrightarrow 2 \times (+\,III)$$

Lorsque la réaction d'oxydoréduction étudiée s'effectue en milieu basique, domaine de prédominance des ions hydroxyde HO^-, l'établissement des demi-équations d'oxydoréduction peut se faire :

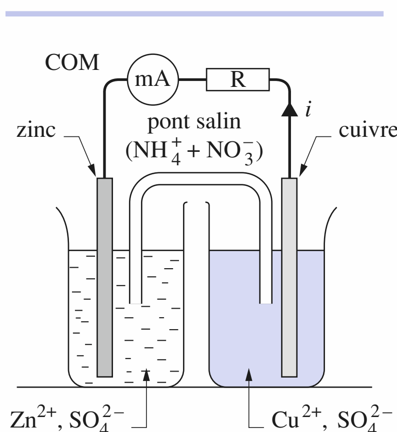
– soit en assurant la conservation de l'élément oxygène avec des ions $\mathbf{HO^-}$ et celle de l'élément hydrogène avec de l'eau $\mathbf{H_2O}$;

– soit en combinant la demi-équation d'oxydoréduction obtenue en milieu acide avec l'équation :



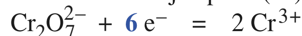
$$\mathbf{H^+(aq) + HO^- = H_2O}$$

de telle façon que les ions $H^+(aq)$ n'apparaissent pas dans le bilan.



Doc. 9 Dispositif d'étude de la pile Daniell.

– En déduire le nombre d'électrons mis en jeu par $n(e^-) = |\Delta n.o.| =$ **+ VI** :



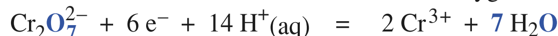
$$Cr_2O_7^{2-} + \mathbf{6}\ e^- = 2\ Cr^{3+}$$

– Assurer la conservation de la charge avec des protons hydratés :



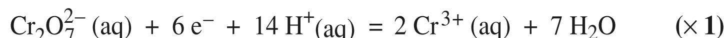
$$Cr_2O_7^{2-} + 6\ e^- + 14\ H^+(aq) = 2\ Cr^{3+}$$

– Assurer la conservation de l'élément hydrogène avec des molécules d'eau et vérifier qu'elle assure aussi la conservation de l'élément oxygène :

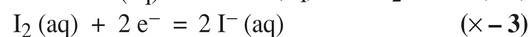


$$Cr_2O_7^{2-} + 6\ e^- + 14\ H^+(aq) = 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$$

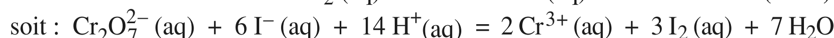
Il est alors par exemple possible d'écrire l'équation de l'oxydation des ions iodure I^- (*cf. doc.* 1) par les ions dichromate $Cr_2O_7^{2-}$, en milieu acide, en combinant les demi-équations électroniques de telle façon que les électrons n'apparaissent pas dans le bilan :



$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 6\ e^- + 14\ H^+(aq) = 2\ Cr^{3+}(aq) + 7\ H_2O \qquad (\times\ \mathbf{1})$$



$$I_2(aq) + 2\ e^- = 2\ I^-(aq) \qquad (\times\ \mathbf{-\ 3})$$



soit : $Cr_2O_7^{2-}(aq) + 6\ I^-(aq) + 14\ H^+(aq) = 2\ Cr^{3+}(aq) + 3\ I_2(aq) + 7\ H_2O$

***Pour s'entraîner :* ex. 1, 2, 3, 4, 5, 6 et 7**

2 Piles électrochimiques

2.1 • Étude expérimentale d'une pile : la pile Daniell

2.1.1. Observation expérimentale

Réalisons le montage représenté au *document* 9, la borne COM du milliampèremètre étant reliée à la plaque de zinc.

Lors de la fermeture du circuit nous constatons **qu'un courant circule de la plaque de cuivre vers la plaque de zinc**.

Au bout d'un temps suffisamment long, nous constatons un **dépôt de cuivre** sur la plaque de cuivre alors que **l'épaisseur de la plaque de zinc a diminué**.

En remplaçant l'ensemble milliampèremètre-résistance par un voltmètre électronique, il est possible de mesurer une tension $U \approx 1{,}1$ V, la plaque de cuivre constituant le pôle ⊕.

2.1.2. Interprétation

Le courant traverse la résistance et l'ampèremètre en allant de la plaque de cuivre vers la plaque de zinc (*doc.* 10) : les parties métalliques du circuit sont parcourues par des électrons qui se déplacent en sens inverse du sens du courant.

D'où proviennent ces électrons ?

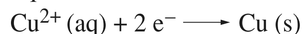
La réaction libérant des électrons que l'on peut envisager au niveau de la plaque de zinc est **l'oxydation du zinc** métallique selon :



$$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\ e^-$$

Qu'advient-il des électrons qui arrivent dans la plaque de cuivre ?

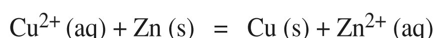
Les électrons, n'existant pas en solution aqueuse et ne pouvant pas s'accumuler dans la plaque, sont consommés à l'interface métal-solution par la réduction des ions cuivre (II) en cuivre métallique :



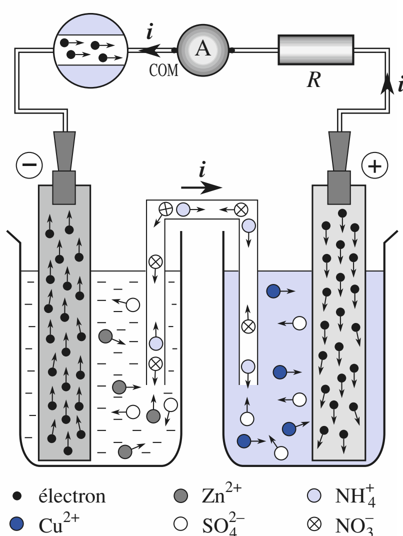
$$Cu^{2+}(aq) + 2\ e^- \longrightarrow Cu(s)$$

Il y a donc eu **transfert d'électrons** entre le zinc métallique et les ions cuivre (II) de façon indirecte par l'intermédiaire du circuit extérieur.

Le bilan de ce transfert peut s'établir en prenant en compte simultanément les réactions d'oxydation et de réduction :



$$Cu^{2+}(aq) + Zn(s) = Cu(s) + Zn^{2+}(aq)$$



Doc. 10 Nature et circulation des différents porteurs de charges.

Connaissant le sens du courant et donc le **sens des électrons,** il est possible de définir la **nature des pôles** de la pile et les **équations des réactions** qui s'y déroulent.

(*) Le nom de **pile** attribué à de tels dispositifs est dû à l'italien **A. Volta** qui présenta, en 1800, le premier générateur électrochimique constitué par un em**pile**ment de disques d'argent et de zinc séparés par des feutres imbibés d'eau salée.

L'évolution spontanée de ce système se fait dans le sens direct de l'équation ci-dessus. C'est le même sens d'évolution que celui du système étudié au *paragraphe* 1.4.1. Le dispositif étudié (*doc*. 9) est un générateur électrique appelé **pile électrochimique**(*). Cette pile résulte de l'association par un pont salin des **deux demi-piles** formées à partir des couples Cu^{2+}/Cu et Zn^{2+}/Zn . La plaque de zinc siège d'une **oxydation** est appelée **anode**, celle de cuivre ou s'effectue une **réduction** est la **cathode**.

Comme cela a été vu en Terminale, la quantité d'électricité Q qui a parcouru le circuit pendant une durée Δt et la quantité d'électrons mis en jeu peuvent être reliées en utilisant, lorsque l'intensité i est constante, la relation :

$$Q = i\,.\,\Delta t = n(e^-)\,.\,\mathcal{F} \quad \text{avec} \quad \mathcal{F} = 96{,}5\,.\,10^3\ \text{C}\,.\,\text{mol}^{-1} \qquad (19.1)$$

La tension mesurée aux bornes de la pile avec un voltmètre électronique est sa force électromotrice (f.é.m) ; sa valeur et son signe seront retrouvés à l'aide de la relation de Nernst au *paragraphe* 4.

De nombreux couples redox peuvent être utilisés pour réaliser des demi-piles, les résultats ci-dessus peuvent alors être généralisés.

2.2 • Définitions et conventions

2.2.1. Demi-pile et électrode

Une **demi-pile** est l'ensemble constitué par les deux espèces Ox et Red d'un couple rédox et un électrolyte en contact avec un conducteur. Le conducteur peut être l'une des espèces Ox ou Red du couple considéré ; les deux espèces constituant le couple rédox peuvent être des solides, des gaz ou des espèces dissoutes dans l'électrolyte.

Exemples :

• Lame d'argent plongeant dans une solution de nitrate d'argent (couple Ag^+ / Ag).

• Fil de platine plongeant dans une solution contenant des ions Fe^{3+} et des ions Fe^{2+} (couple Fe^{3+} / Fe^{2+}).

• Lame de platine platiné (c'est-à-dire recouvert de platine pulvérulent) plongeant dans une solution d'acide chlorhydrique dans laquelle barbote du dihydrogène (couple $H_3O^+ / H_2(g)$).

On appelle **électrode**, le conducteur assurant la jonction avec le circuit extérieur. Par extension, certaines demi-piles sont aussi appelées *électrodes* ; c'est le cas de l'électrode à hydrogène (*cf.* § 2.4.1.), de l'électrode au calomel (*cf.* § 3.3.2.).

Par définition :

• Une électrode siège d'une oxydation est une anode.

• Une électrode siège d'une réduction est une cathode (*doc.* 11).

réduCtion
a
t
h
o
d
e

oxydAtion
n
o
d
e

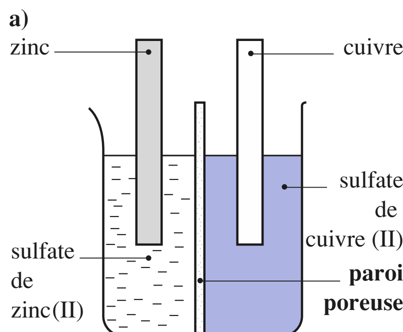
Doc. 11 RéduCtion à la Cathode, et oxydAtion à l'Anode.

2.2.2. Cellule galvanique, pile

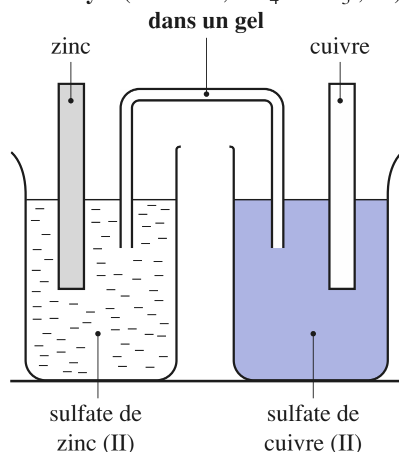
Une *cellule galvanique* ou *cellule électrochimique* est l'ensemble constitué par deux demi-cellules reliées par une jonction électrolytique. La jonction électrolytique peut être une paroi poreuse ou un électrolyte fixé dans un gel (*doc.* 12 a, b).

Le terme de *pile* est généralement réservé à une cellule galvanique fonctionnant en générateur électrique.

Une cellule est schématisée en écrivant la suite des conducteurs rencontrés en allant de l'électrode écrite à gauche à l'électrode écrite à droite. Une barre verticale représente une jonction entre deux phases différentes ; une double barre verticale en tirets représente une jonction électrolytique ne présentant pas de *tension de jonction* (les deux phases séparées par cette jonction sont au même potentiel).

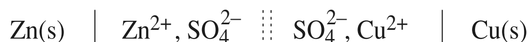


Doc. 12 **a.** Exemple de cellule galvanique : la pile Daniell avec paroi poreuse.



Doc. 12 **b.** Exemple de cellule galvanique : la pile Daniell avec électrolyte dans un gel.

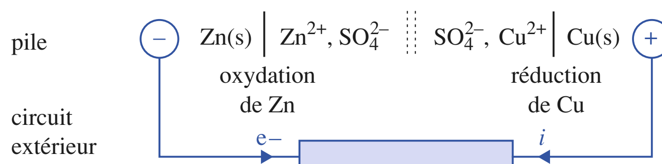
La pile Daniell est ainsi schématisée par :



2.2.3. Sens conventionnel de la réaction électrochimique

Pour une pile, le **sens conventionnel** de représentation est tel que les électrons vont de l'électrode de gauche à l'électrode de droite à travers un conducteur les reliant **à l'extérieur** de la cellule. L'électrode de gauche, pôle ⊖ de la pile, est ainsi le siège d'une oxydation, celle de droite, pôle ⊕ de la pile, d'une réduction.

Ainsi, pour la pile Daniell, la représentation conventionnelle est :



2.3 • Force électromotrice d'une cellule galvanique

La force électromotrice $\mathscr{E}$ d'une cellule galvanique est par définition :

$$\mathscr{E} = (V_D - V_G)_{i=0} \qquad \textbf{(19.2)}$$

où V_D et V_G sont respectivement les potentiels électriques des électrodes de **D**roite et de **G**auche de la cellule en circuit ouvert ($i = 0$). Ainsi définie, $\mathscr{E}$ est une grandeur algébrique.

En pratique, $\mathscr{E}$ se mesure à l'aide d'un voltmètre à haute impédance.

Lorsque tous les constituants de la cellule galvanique sont dans les conditions standard(*), $\mathscr{E}$ est la force électromotrice standard de la cellule, notée $\mathscr{E}^0$.

(*) Lorsqu'un système est dans les conditions standard, les activités de tous ses constituants sont égales à l'unité.

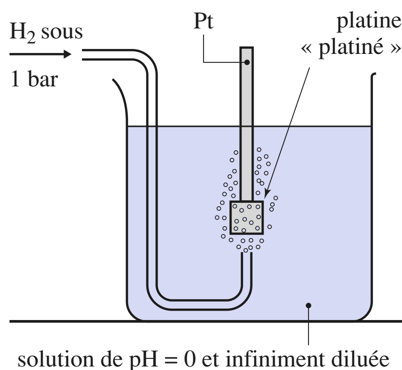
2.4 • Potentiel d'électrode ou potentiel d'oxydoréduction

2.4.1. Électrode standard à hydrogène E.S.H.

Seules les différences de potentiel (d.d.p.) sont mesurables. Le potentiel d'une électrode ne peut être mesuré que par rapport à celui d'une électrode de référence.

L'électrode choisie comme référence est l'électrode standard à hydrogène, qui met en jeu le couple H_3O^+ / H_2 (g).

Elle est constituée d'une lame de platine platiné plongeant dans une solution de pH = 0, mais se comportant comme une solution infiniment diluée, et dans laquelle barbote du dihydrogène gazeux, à la pression P^0 = 1,00 bar (*doc.* 13). On la note souvent **E.S.H.**



Doc. 13 Représentation schématique d'une électrode standard à hydrogène.

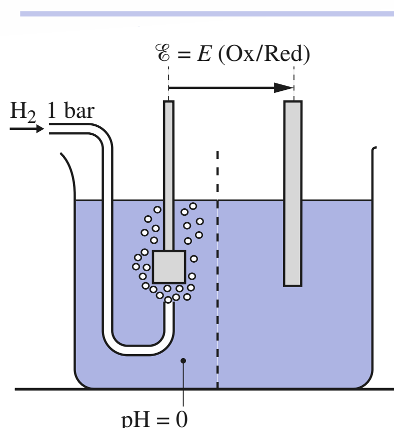
Une telle électrode n'existe pas ; on peut en donner des réalisations approchées.

L'impossibilité de réaliser matériellement une électrode standard à hydrogène explique que l'on utilise d'autres électrodes de référence, dites secondaires (*cf.* § 3.3.2.).

2.4.2. Définition du potentiel d'oxydoréduction ou potentiel d'électrode

Le potentiel d'oxydoréduction d'un couple rédox, aussi appelé potentiel d'électrode ou potentiel rédox(**), est égal à la f.é.m. d'une cellule électrochimique dans laquelle l'électrode de gauche est l'*électrode standard à hydrogène* ; la demi-pile considérée est donc à droite dans le diagramme représentatif de la cellule (*doc.* 14, page suivante).

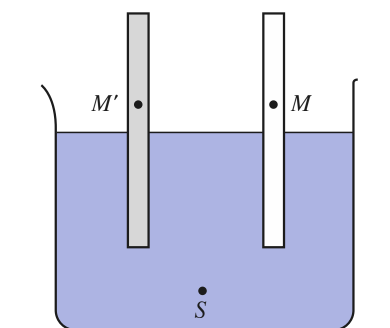
(**) Par la suite nous utiliserons indifféremment les trois termes : *potentiel d'électrode*, *potentiel d'oxydoréduction d'un couple*, *potentiel rédox d'un couple*, ces trois expressions étant également utilisées dans les énoncés d'exercices ou de problèmes.



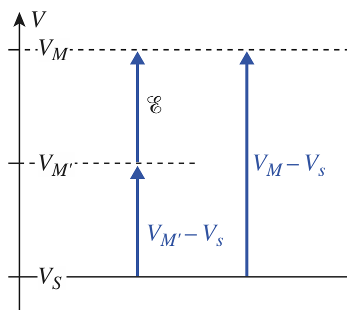
demi-cellule de référence écrite « à gauche » : électrode standard à hydrogène

demi-cellule réalisée avec le couple à étudier écrite « à droite »

Doc. 14 Définition du potentiel d'électrode ou potentiel d'oxydoréduction.



Doc. 16 Cellule de mesure et potentiel d'électrode.



Doc. 17 Potentiels électriques et f.é.m.

Le potentiel d'oxydoréduction ainsi défini est un potentiel d'oxydoréduction relatif puisque relié à celui de l'électrode standard à hydrogène ; c'est une grandeur algébrique.

E (Cu^{2+} / Cu) représente le potentiel d'oxydoréduction du couple Cu^{2+} / Cu.

Si les constituants de la demi-pile de droite sont dans leur état standard, la f.é.m. est le **potentiel standard d'oxydoréduction** du couple Ox/Red considéré, à une température donnée ; on le note $\boldsymbol{E^0}$**(Ox / Red)**.

Ainsi, E^0(Cu^{2+} / Cu) = 0,34 V à 25 °C.

De la définition du potentiel d'oxydoréduction, il résulte que :

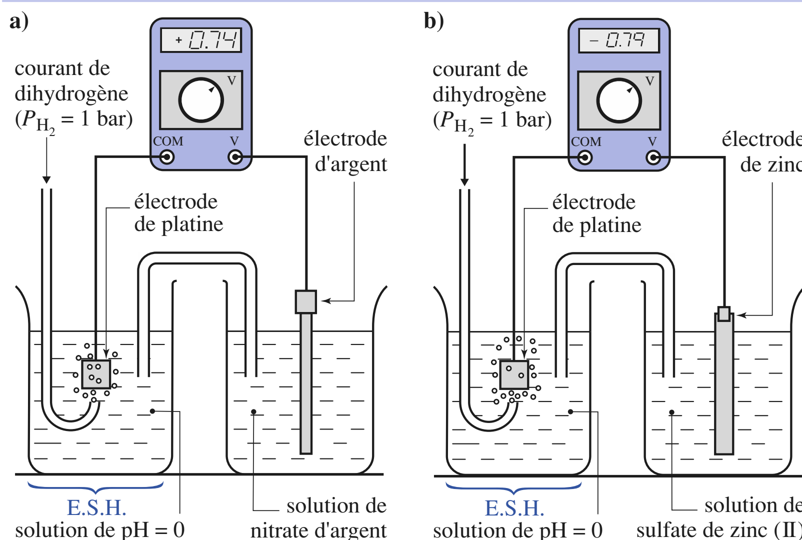
$$\textbf{À toute température :} \quad E^0\,(H_3O^+ / H_2(g)) = 0{,}00\ \text{V} \qquad \textbf{(19.3)}$$

Considérons une demi-pile faisant intervenir le couple Ox/Red ; associons-la à une électrode standard à hydrogène, cette dernière constituant l'électrode de gauche.

Si l'électrode de la demi-pile étudiée constitue effectivement le pôle ⊕ de la pile, E (Ox/Red) est **positif** (*doc.* 15 a).$\mathscr{E}$

En revanche, si elle constitue **effectivement** le pôle ⊖ de la pile, E (Ox/Red) est **négatif** (*doc.* 15 b).

Une table des valeurs de E^0 des principaux couples rédox figure en *annexe* 8.C.



Doc. 15 Suivant la nature du pôle constitué par l'électrode de la demi-pile associée à l'électrode standard à hydrogène, *E (Ox / Red)* peut être positif **(a)** ou négatif **(b)**.

a) Pile hydrogène-argent ; l'électrode de platine constitue le pôle négatif :

$E(Ag^+ / Ag) > 0$

b) Pile zinc-hydrogène ; l'électrode de platine constitue le pôle positif :

$E(Zn^{2+} / Zn) < 0$

2.4.3. Potentiel d'oxydoréduction, potentiel électrique

Considérons la cellule représentée au *document* 16 ; sa f.é.m. $\mathscr{E}$ peut s'exprimer en fonction des potentiels électriques V_M, $V_{M'}$ et V_S des électrodes M et M' et de la solution S. Comme les potentiels électriques sont des grandeurs additives :

$$\mathscr{E} = V_M - V_{M'} = (V_M - V_S) - (V_{M'} - V_S) = E\,(\text{Ox / Red})_D - E\,(\text{Ox / Red})_G \qquad \textbf{(19.4)}$$

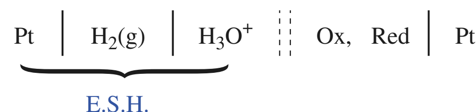
Le potentiel d'oxydoréduction est donc égal à la différence de potentiel électrode-solution, à une constante additive près (*doc.* 17) :

$$E\,(\text{Ox / Red}) = V_M - V_S + \text{cte}$$

3 Formule de Nernst

3.1 • Énoncé

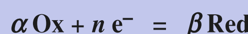
Considérons la pile définie par le schéma suivant :



constituée par l'association :

– d'une demi-pile ou électrode standard à hydrogène : $P(H_2) = 1{,}00$ bar et pH = 0

– d'une électrode mettant en jeu le couple Ox/Red, tel que :



$$\alpha\,\text{Ox} + n\,e^- = \beta\,\text{Red}$$

Comme $E^0(H_3O^+ / H_2) = 0$ V, la f.é.m. de cette pile est égale au potentiel d'oxydoréduction E(Ox/Red) du couple Ox/Red considéré. La valeur de ce potentiel d'oxydoréduction est donnée par la **formule de Nernst**, encore appelée *relation de Nernst* :

$$E(\text{Ox/Red}) = E^0(\text{Ox/Red}) + \frac{R \cdot T}{n \cdot \mathcal{F}} \ln\left(\frac{(a(\text{Ox}))^\alpha}{(a(\text{Red}))^\beta}\right) \qquad (19.5)$$

expression dans laquelle :

– E^0(Ox/Red) est le potentiel standard d'oxydoréduction du couple considéré à la température T ;

– R, la constante des gaz parfaits ($R = 8{,}314\ \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) ;

– T, la température exprimée en kelvin (K) ;

– $\mathcal{F}$, la constante de Faraday ($\mathcal{F} = 96485\ \text{C.mol}^{-1}$) ;

– a(Ox), l'activité de l'espèce Ox et a(Red), celle de l'espèce Red.

Rappelons ce que valent les activités, a(Ox) et a(Red), **grandeurs sans dimension**, suivant la nature des espèces oxydantes et réductrices (*cf. chap.* 8, § 2.1.1.) :

• pour le solvant, ici l'eau : $a(H_2O) = 1{,}00$

• pour un solide X ou un liquide X seul dans sa phase : $a(X) = 1{,}00$

• pour un gaz X, supposé parfait : $a(X) = \dfrac{P(X)}{P^0}$ avec $P^0 = 1{,}00$ bar

• pour un soluté X dilué : $a(X) = \dfrac{[X]}{c^0}$ avec $c^0 = 1{,}00\ \text{mol.L}^{-1}$

Lorsque la demi-équation électronique fait intervenir d'autres constituants que les espèces Ox et Red, en particulier des ions hydronium H_3O^+, celles-ci figurent aussi dans la relation de Nernst (*cf.* § 3.2.2.).

3.2 • Expressions de la relation de Nernst

3.2.1. Valeurs numériques

Les logarithmes décimaux étant très utilisés en Chimie, la formule de Nernst est souvent utilisée sous la forme suivante(*) :

$$E\,(\text{Ox/Red}) = E^0(\text{Ox/Red}) + \frac{R \cdot T}{n \cdot \mathcal{F}} \cdot \ln(10) \cdot \log\left(\frac{(a(\text{Ox}))^\alpha}{(a(\text{Red}))^\beta}\right)$$

(*) Certains auteurs notent α l'expression :

$$\frac{R \cdot T}{\mathcal{F}} \cdot \ln(10)$$

α s'exprime alors en volt (V).

(*) Dans les problèmes, bien respecter les données de l'énoncé.

À 25 °C, soit 298,1 K :

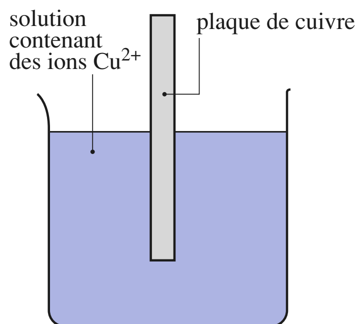
$$\frac{\boldsymbol{R \,.\, T}}{\boldsymbol{n \,.\, \mathcal{F}}} \,.\, \mathbf{ln(10)} = \frac{8{,}314 \times 298{,}1}{96\,485} \times 2{,}303 = \mathbf{0{,}059\ 16\ V}$$

La valeur approchée de 0,060 V est souvent utilisée, alors(*) :

$$\boldsymbol{E(\mathrm{Ox/Red}) = E°(\mathrm{Ox/Red}) + \frac{0{,}060}{n}\ \log\left(\frac{(a(\mathrm{Ox}))^{\alpha}}{(a(\mathrm{Red}))^{\beta}}\right)} \qquad \mathbf{(19.6)}$$

3.2.2. Exemples d'écritures

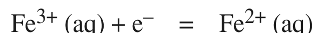
Pour alléger l'écriture, nous omettrons, dans l'expression de la formule de Nernst, les grandeurs c^0 et P^0, **mais les concentrations seront toujours exprimées en mol . L^{-1} et les pressions en bar**.



Doc. 18 Pour l'électrode de cuivre (couple Cu^{2+} / Cu) :

$$E = 0{,}34 + 0{,}030 \log [Cu^{2+}]$$

• Couple Fe^{3+} / Fe^{2+} :



$$Fe^{3+}\,(aq) + e^- \;=\; Fe^{2+}\,(aq)$$

$$E(Fe^{3+} / Fe^{2+}) = E^0(Fe^{3+} / Fe^{2+}) + 0{,}060 \log\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)$$

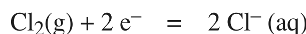
• Couple Cu^{2+} / Cu :



$$Cu^{2+}\,(aq) + 2\,e^- \;=\; Cu(s)$$

$$E(Cu^{2+} / Cu) = E^0(Cu^{2+} / Cu) + \frac{0{,}060}{2} \log [Cu^{2+}]$$

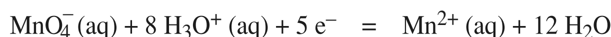
• Couple Cl_2 / Cl^- :



$$Cl_2(g) + 2\,e^- \;=\; 2\,Cl^-\,(aq)$$

$$E(Cl_2(g) / Cl^-) = E^0(Cl_2(g) / Cl^-) + \frac{0{,}060}{2} \log\left(\frac{P(Cl_2)}{[Cl^-]^2}\right)$$

• Couple MnO_4^- / Mn^{2+} :

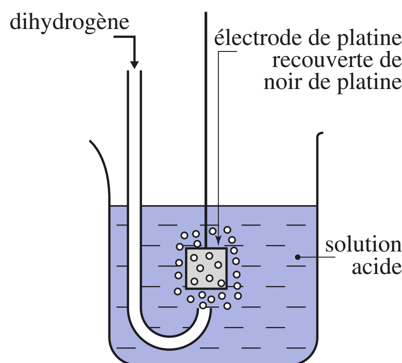


$$MnO_4^-\,(aq) + 8\,H_3O^+\,(aq) + 5\,e^- \;=\; Mn^{2+}\,(aq) + 12\,H_2O$$

$$E(MnO_4^- / Mn^{2+}) = E^0(MnO_4^- / Mn^{2+}) + \frac{0{,}060}{5} \log\left(\frac{[MnO_4^-] \,.\, [H_3O^+]^8}{[Mn^{2+}]}\right)$$

3.3 • Exemples d'électrodes

Suivant la nature du conducteur métallique et des espèces oxydante et réductrice considérées, on distingue différents types d'électrodes.



Doc. 19 Pour l'électrode à hydrogène (couple H_3O^+ / $H_2(g)$) :

$$E = 0{,}030 \log\left(\frac{[H_3O^+]^2}{P(H_2)}\right)$$

car : $E^0(H_3O^+ / H_2(g)) = 0$ V

3.3.1. Électrodes de première espèce

Cette dénomination désigne :

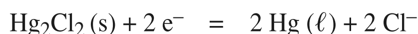
– soit un métal M plongeant dans une solution contenant ses cations M^{n+} formant ainsi la demi-pile M^{n+} / M : c'est le cas, par exemple, d'une lame de cuivre plongeant dans une solution de sulfate de cuivre (*doc.* 18) ;

– soit une lame de platine platiné plongeant dans une solution contenant l'une des formes réduite ou oxydée d'un couple, l'autre forme étant un gaz barbotant dans la solution : c'est le cas de l'électrode à hydrogène, par exemple (*doc.* 19).

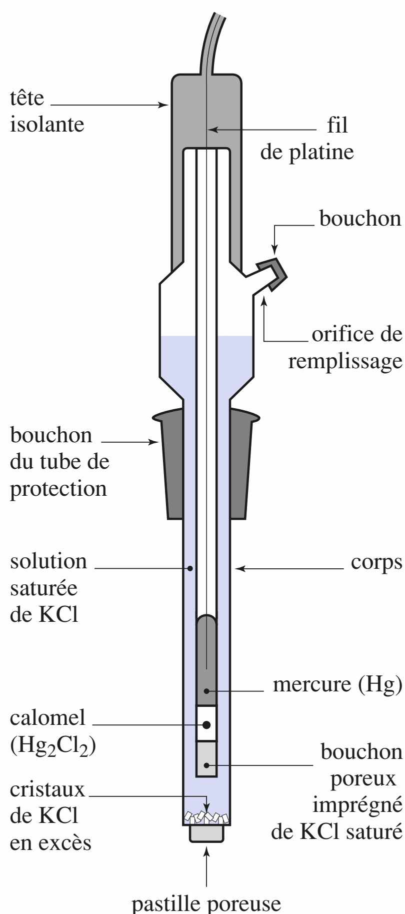
3.3.2. Électrodes de deuxième espèce

Une telle électrode est constituée d'un métal M en contact avec un composé ionique peu soluble contenant l'un de ses ions formant ainsi la demi-pile M_xA_y (s) / M.

• **L'électrode (ou demi-pile) au calomel** est la plus connue (*doc.* 20) ; elle met en jeu le couple Hg_2Cl_2 (s) / Hg (ℓ) :



$$Hg_2Cl_2\,(s) + 2\,e^- \;=\; 2\,Hg\,(\ell) + 2\,Cl^-$$



Doc. 20 Schéma d'une électrode au calomel.

Le calomel Hg_2Cl_2 étant solide et le mercure Hg liquide pur, la formule de Nernst relative à cette électrode s'écrit :

$$E_{cal} = E(Hg_2Cl_2 / Hg) = E^0(Hg_2Cl_2 / Hg) + 0{,}030 \log \left(\frac{1}{[Cl^-]^2}\right)$$

Si la concentration en ions chlorure est constante, alors $E(Hg_2Cl_2 / Hg) = \text{cte}$, ce qui explique l'utilisation de cette électrode comme électrode de référence secondaire.

À 25 °C : $E_{cal} = 0{,}337$ V si $[Cl^-] = 0{,}100 \text{ mol.L}^{-1}$
$E_{cal} = 0{,}283$ V si $[Cl^-] = 1{,}00 \text{ mol.L}^{-1}$
$E_{cal} = 0{,}244$ V si $[Cl^-]$ est fixée par une solution saturée de chlorure de potassium.

• L'électrode « au chlorure d'argent », qui fait intervenir le couple AgCl (s) / Ag (s) est également utilisée comme électrode de référence secondaire, en particulier dans les sondes de pH combinées.

• L'électrode de référence mettant en jeu le couple Hg_2SO_4 (s) / Hg (ℓ) est aussi utilisée.

3.3.3. Électrode de troisième espèce

Une telle électrode est constituée d'un métal inerte, généralement le platine, plongeant dans une solution contenant les espèces Ox et Red du couple.

C'est le cas d'un fil de platine plongeant dans une solution contenant des ions fer (II) Fe^{2+} et fer (III) Fe^{3+} ou dans une solution contenant des ions permanganate MnO_4^- et manganèse (II) Mn^{2+}.

Pour s'entraîner : **ex. 8 et 9**

4 Prévision des réactions d'oxydoréduction

4.1 • Évolution d'un système

Soit un couple Ox_1 / Red_1, de potentiel d'oxydoréduction E_1, et un couple Ox_2 / Red_2, de potentiel d'oxydoréduction E_2 :



$$Ox_1 + n_1\, e^- \;=\; Red_1 \quad \text{et} \quad Ox_2 + n_2\, e^- \;=\; Red_2$$

À l'aide de ces deux couples, réalisons une pile et mesurons sa f.é.m. ; soit $\mathscr{E} = E_2 - E_1$, la valeur mesurée.

Suivant les valeurs respectives de E_1 et E_2, trois cas se présentent :

■ $\mathscr{E} > 0$, soit $E_2 > E_1$

Lorsque l'on ferme le circuit, il y a transfert d'électrons de l'électrode ① vers l'électrode ② (*doc.* 21) : le réducteur Red_1 est oxydé alors que l'oxydant Ox_2 est réduit :



$$Red_1 \longrightarrow Ox_1 + n_1\, e^- \quad \text{et} \quad Ox_2 + n_2\, e^- \longrightarrow Red_2$$

d'où le bilan (*doc.* 23) : $n_1\, Ox_2 + n_2\, Red_1 \longrightarrow n_1\, Red_2 + n_2\, Ox_1$

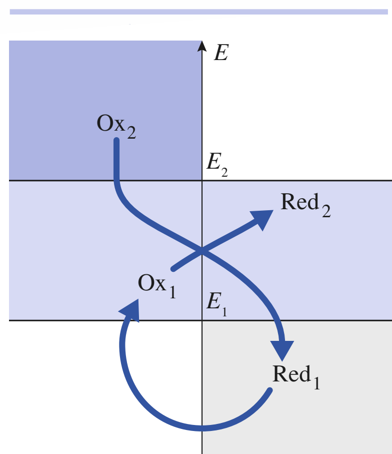
■ $\mathscr{E} < 0$, soit $E_2 < E_1$

Il y a alors transfert d'électrons de l'électrode ② vers l'électrode ① (*doc.* 22) : le réducteur Red_2 est oxydé alors que l'oxydant Ox_1 est réduit :

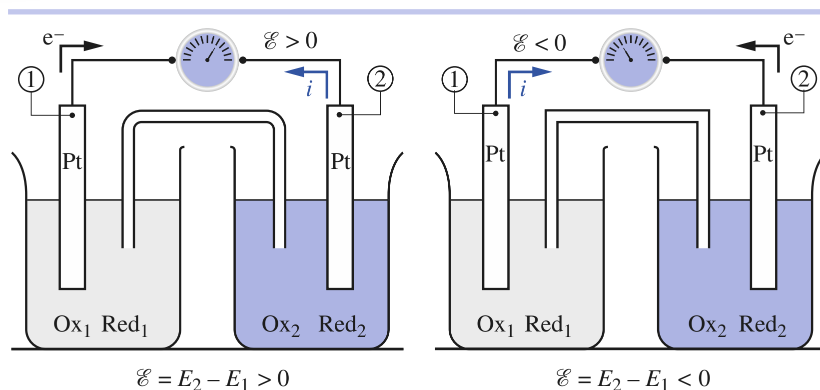


$$Red_2 \longrightarrow Ox_2 + n_2\, e^- \quad \text{et} \quad Ox_1 + n_1\, e^- \longrightarrow Red_1$$

d'où le bilan inverse (*doc.* 24) : $n_2\, Ox_1 + n_1\, Red_2 \longrightarrow n_2\, Red_1 + n_1\, Ox_2$



Doc. 23 $E_2 > E_1$: Ox_2 oxyde spontanément Red_1.

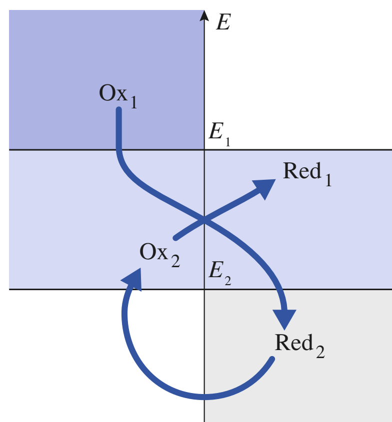


Doc. 21 Lorsque $E_2 > E_1$, il y a transfert d'électrons de l'électrode ① vers l'électrode ②.

Doc. 22 Lorsque $E_2 < E_1$, il y a transfert d'électrons de l'électrode ② vers l'électrode ①.

La réaction *spontanée* qui se produit est la réaction de l'oxydant le plus fort, correspondant au potentiel d'oxydoréduction le plus élevé, avec le réducteur le plus fort, correspondant au potentiel d'oxydoréduction le plus faible.

La réaction se poursuit tant que les deux potentiels sont différents ou que l'un des réactifs, introduit en défaut, n'a pas été entièrement consommé.

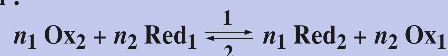


Doc. 24 $E_1 > E_2$: Ox_1 oxyde spontanément Red_2.

■ $\mathscr{E} = 0$, **soit** $E_1 = E_2$

La f.é.m. de la pile est nulle, aucun courant ne circule, aucun transfert d'électrons n'a lieu : aucune réaction rédox ne se produit ; le système est en équilibre et $E = E_1 = E_2$ est **le potentiel rédox commun à tous les couples présents en solution**. En conclusion :

Soit un couple Ox_1 / Red_1, de potentiel d'oxydoréduction E_1, et un couple Ox_2 / Red_2, de potentiel d'oxydoréduction E_2, susceptibles de réagir selon l'équation :



$$n_1\,Ox_2 + n_2\,Red_1 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} n_1\,Red_2 + n_2\,Ox_1$$

- **si $E_2 > E_1$, la réaction a lieu dans le sens 1 ou sens direct.**
- **si $E_2 < E_1$, la réaction a lieu dans le sens 2 ou sens inverse.**
- **si $E_2 = E_1$, le système est en équilibre et n'évolue pas.**

Ces résultats, obtenus lorsque les systèmes Ox_1 / Red_1 et Ox_2 / Red_2 sont séparés, sont applicables lorsque les deux systèmes sont en contact dans une même solution, le transfert d'électrons ayant alors lieu directement entre les espèces oxydantes et réductrices.

Dans un système en équilibre, tous les couples Ox / Red présents ont le même potentiel d'oxydoréduction E.

4.2 • Étude quantitative de l'évolution d'un système : constante d'équilibre

Soit un couple Ox_1 / Red_1 tel que : $\quad Ox_1 + n_1\,e^- = Red_1$

avec : $$E_1 = E_1^0 + \frac{0{,}060}{n_1}\log\left(\frac{a(Ox_1)}{a(Red_1)}\right)$$

et un couple Ox_2 / Red_2 tel que : $Ox_2 + n_2\, e^- \;=\; Red_2$

avec : $$E_2 = E_2^0 + \frac{0{,}060}{n_2}\log\left(\frac{a(Ox_2)}{a(Red_2)}\right)$$

Considérons la réaction de l'oxydant Ox_2 avec le réducteur Red_1 ; cette réaction a pour équation :

$$n_1\, Ox_2 + n_2\, Red_1 \;=\; n_1\, Red_2 + n_2\, Ox_1$$

et pour constante : $$K^0 = \frac{\left(a(Red_2)_{éq}\right)^{n_1} . \left(a(Ox_1)_{éq}\right)^{n_2}}{\left(a(Ox_2)_{éq}\right)^{n_1} . \left(a(Red_1)_{éq}\right)^{n_2}} \quad \textbf{(19.7)}$$

l'indice éq précisant que le système est en équilibre.

Relions K^0 aux potentiels rédox standard. À l'équilibre, tous les couples ont le même potentiel d'oxydoréduction, $E_{éq}$:

$$E_{éq} = E_{1éq} = E_{2éq}$$

d'où : $$E_2^0 + \frac{0{,}060}{n_2}\log\left(\frac{a(Ox_2)_{éq}}{a(Red_2)_{éq}}\right) = E_1^0 + \frac{0{,}060}{n_1}\log\left(\frac{a(Ox_1)_{éq}}{a(Red_1)_{éq}}\right)$$

soit, en multipliant chaque membre par $n_1 n_2$:

$$n_1 n_2\, E_2^0 + 0{,}060\log\left(\frac{\left(a(Ox_2)_{éq}\right)^{n_1}}{\left(a(Red_2)_{éq}\right)^{n_1}}\right) = n_1 n_2\, E_1^0 + 0{,}060\log\left(\frac{\left(a(Ox_1)_{éq}\right)^{n_2}}{\left(a(Red_1)_{éq}\right)^{n_2}}\right)$$

d'où : $$n_1 n_2\left(E_2^0 - E_1^0\right) = 0{,}060\left(\log\left(\frac{\left(a(Ox_1)_{éq}\right)^{n_2}}{\left(a(Red_1)_{éq}\right)^{n_2}}\right) - \log\left(\frac{\left(a(Ox_2)_{éq}\right)^{n_1}}{\left(a(Red_2)_{éq}\right)^{n_1}}\right)\right)$$

$$n_1 n_2\left(E_2^0 - E_1^0\right) = 0{,}060\log\left(\frac{\left(a(Red_2)_{éq}\right)^{n_1} . \left(a(Ox_1)_{éq}\right)^{n_2}}{\left(a(Ox_2)_{éq}\right)^{n_1} . \left(a(Red_1)_{éq}\right)^{n_2}}\right)$$

soit : $$n_1 n_2\left(E_2^0 - E_1^0\right) = 0{,}060\log K^0$$

d'où : $$\log K^0 = \frac{n_1 n_2\left(E_2^0 - E_1^0\right)}{0{,}060} \quad \textbf{(19.8)}$$

et : $$K^0 = 10^{\frac{n_1 n_2\left(E_2^0 - E_1^0\right)}{0{,}060}} \quad \textbf{(19.9)}$$

Dans tout exercice, il faudra, sur l'exemple étudié, redémontrer la relation **(19.9)**.

Pour $n_1 n_2 = 1$ (valeur la plus faible possible pour ce produit), on obtient :

- pour $\left(E_2^0 - E_1^0\right) = 0{,}25$ V, $K^0 = 1{,}5 . 10^4$
- pour $\left(E_2^0 - E_1^0\right) = -0{,}25$ V, $K^0 = 6{,}8 . 10^{-5}$

Soit un système ne contenant initialement que l'oxydant Ox_2 et le réducteur Red_1(*) :

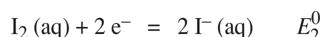
- Si $\left(E_2^0 - E_1^0\right) > 0{,}25$ V, $K^0 > 10^4$: la réaction est quantitative ou quasi totale.
- Si $\left(E_2^0 - E_1^0\right) < 0{,}25$ V, $K^0 < 10^{-4}$: le système n'évolue pratiquement pas.
- Si $-0{,}25$ V $< (E_2^0 - E_1^0) < 0{,}25$ V : il y a réaction, mais elle n'est pas quantitative.

(*) Pour connaître le sens d'évolution spontanée du système, il faut connaître les valeurs de E_1 et E_2.
Pour calculer la constante de la réaction qui se produit, il faut connaître les valeurs de E_1^0 et E_2^0.

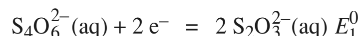
Remarques

Le produit $n_1 n_2$ figurant dans l'expression de la constante résulte de la combinaison des deux demi-équations électroniques mettant en jeu l'une n_1 électrons, l'autre n_2 électrons. En fait, ce produit correspond **au plus petit commun multiple de n_1 et n_2** ; il est donc nécessaire, pour déterminer K^0, de déterminer n_1 et n_2, d'écrire l'équation de la réaction considérée et d'en déduire le p.p.c.m. de n_1 et n_2 avant d'appliquer la relation **(19.9)**.

Ainsi :

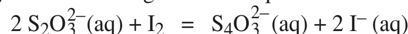


$$I_2\,(aq) + 2\,e^- \;=\; 2\,I^-\,(aq) \qquad E_2^0$$



$$S_4O_6^{2-}(aq) + 2\,e^- \;=\; 2\,S_2O_3^{2-}(aq) \; E_1^0$$

La réaction mise en jeu dans un titrage iodométrique s'écrit :



$$2\,S_2O_3^{2-}(aq) + I_2 \;=\; S_4O_3^{2-}(aq) + 2\,I^-\,(aq)$$

Elle ne met en jeu que deux électrons alors que $n_1 . n_2 = 4$, d'où :

$$K^0 = 10^{\frac{2\,(E_2^0 - E_1^0)}{0{,}06}}$$

• La comparaison des valeurs de E_1^0 *et* E_2^0 permet de savoir si la réaction est quantitative ou non. Cependant, seule l'expérience permet de savoir si la réaction se produit ou non, de nombreuses réactions d'oxydoréduction étant très lentes.
Ainsi l'oxydation de l'eau (couple O_2 / H_2O) par les ions permanganate (couple MnO_4^-/Mn^{2+}) ($\Delta E^0 = 0{,}28$ V) est une réaction quantitative mais très lente, ce qui explique l'existence de solutions aqueuses de permanganate de potassium. Toutefois, leur concentration doit être vérifiée avant tout emploi pour un titrage.

APPLICATION 1

Oxydation des ions étain (II) Sn^{2+} par les ions fer (III) Fe^{3+}

On mélange $V_1 = 10{,}0$ mL *de solution de chlorure d'étain* (II) *à* $C_1 = 0{,}100$ mol.L^{-1} *et* $V_2 = 10{,}0$ mL *de solution de chlorure de fer* (III) *à* $C_2 = 0{,}100$ mol.L^{-1}.

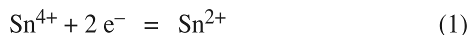
Quelle est la composition finale du système ? En déduire le potentiel rédox des couples en solution.

Données :

$E^0(Sn^{4+}/Sn^{2+}) = E_1^0 = 0{,}15$ V ;

$E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = E_2^0 = 0{,}77$ V .

Les demi-équations électroniques qui interviennent sont :



$$Sn^{4+} + 2\,e^- \;=\; Sn^{2+} \qquad (1)$$

et :



$$Fe^{3+} + e^- \;=\; Fe^{2+} \qquad (2)$$

Vu les valeurs de E_1^0 et E_2^0, les ions Sn^{2+} sont oxydés par les ions Fe^{3+} selon l'équation :



$$2\,Fe^{3+} + Sn^{2+} \;=\; 2\,Fe^{2+} + Sn^{4+} \qquad (3)$$

La constante d'équilibre de cette réaction se détermine en utilisant la relation **(11.9)** établie ci-dessus avec $n_1 = 2$, $n_2 = 1$, soit :

$$K^0 = 10^{\frac{n_1 n_2 (E_2^0 - E_1^0)}{0{,}060}} = 4{,}6 \,.\, 10^{20}$$

En tenant compte de la dilution, le bilan s'écrit :

	$2\,Fe^{3+}$ +	Sn^{2+} =	$2\,Fe^{2+}$ +	Sn^{4+}
c. apportées (mol.L^{-1})	0,050	0,050	0	0
c. à l'équilibre (mol.L^{-1})	$0{,}050 - 2\,\xi_V$	$0{,}050 - \xi_V$	$2\,\xi_V$	ξ_V

La réaction est *quantitative*, donc :

$$\xi_V \approx \xi_V(\max) = \frac{0{,}050}{2} = 0{,}025 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$K^0 = \frac{[Fe^{2+}]^2 . [Sn^{4+}]}{[Fe^{3+}]^2 . [Sn^{2+}]}$$

d'où : $$[Fe^{3+}] = \left(\frac{[Fe^{2+}]^2 . [Sn^{4+}]}{K^0 . [Sn^{2+}]}\right)^{1/2}$$

$[Sn^{2+}] = [Sn^{4+}] = 0{,}025$ mol.L^{-1} ;

$[Fe^{2+}] = 0{,}050$ mol.L^{-1} et $[Fe^{3+}] = 2{,}3 \,.\, 10^{-12}$ mol.L^{-1}.

Le potentiel rédox des couples en solution $E_{éq}$ se détermine à partir de l'un ou l'autre des deux couples :

$$E_{éq} \;=\; 0{,}77 + 0{,}060 \log\left(\frac{[Fe^{3+}]_{éq}}{[Fe^{2+}]_{éq}}\right)$$

$$E_{éq} \;=\; 0{,}15 + 0{,}030 \log\left(\frac{[Sn^{4+}]_{éq}}{[Sn^{2+}]_{éq}}\right)$$

soit : **$E_{éq} = 0{,}15$ V**

Pour s'entraîner : **ex. 10**

4.3 • Détermination de E^0(Ox/Red)

Il est souvent intéressant de déterminer le potentiel standard d'un couple rédox à partir d'autres potentiels rédox standard connus. Une méthode utilisant l'*enthalpie libre standard* sera exposée en seconde année.

Présentons, sur un exemple, une méthode ne faisant intervenir que la formule de Nernst. Cette méthode fait appel à l'unicité du potentiel des couples présents dans un système à l'équilibre.

Dans un système rédox à l'équilibre, tous les couples Ox/Red présents ont la même valeur de potentiel *E*.

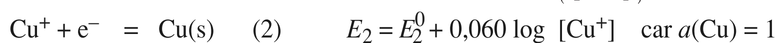
Illustrons cette méthode avec les degrés 0, I et II du cuivre.

Les tables donnent E_1^0 (Cu^{2+} / Cu^+) = 0,16 V et E_2^0 (Cu^+ / Cu) = 0,52 V ; *en déduire* E_3^0 (Cu^{2+} / Cu).

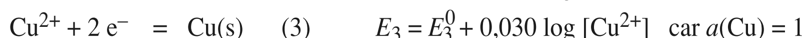
Considérons un système contenant les espèces Cu, Cu^+ et Cu^{2+}. Écrivons les demi-équations électroniques et les formules de Nernst relatives aux trois couples auxquels participent ces espèces :



$$Cu^{2+} + e^- = Cu^+ \quad (1) \qquad E_1 = E_1^0 + 0{,}060 \log\left(\frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]}\right)$$



$$Cu^+ + e^- = Cu(s) \quad (2) \qquad E_2 = E_2^0 + 0{,}060 \log\,[Cu^+] \quad \text{car } a(Cu) = 1$$



$$Cu^{2+} + 2\,e^- = Cu(s) \quad (3) \qquad E_3 = E_3^0 + 0{,}030 \log\,[Cu^{2+}] \quad \text{car } a(Cu) = 1$$

L'unicité du potentiel des couples présents dans le système en équilibre, dans lequel coexistent les trois espèces, en équilibre impose :

$$E_1 = E_2 = E_3\text{, c'est-à-dire } E_3 = E_1 \text{ et } E_3 = E_2$$

Afin d'éliminer les concentrations des diverses espèces, utilisons la relation :

$$2\,E_3 = E_1 + E_2$$

soit :

$$2\,E_3^0 + 2 \times 0{,}03 \log\,[Cu^{2+}] = E_2^0 + 0{,}06 \log\,[Cu^+] + E_1^0 + 0{,}06 \log\left(\frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]}\right)$$

Les termes dont on prend le logarithme s'annulant deux à deux, il vient :

$$2\,E_3^0 = E_1^0 + E_2^0$$

soit : $$E_3^0 = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} = 0{,}34 \text{ V}$$

relation de type *barycentrique*.

Plus généralement, le potentiel standard du couple Z/X peut être calculé à partir des potentiels standard des couples Z/Y et Y/X(*).

(*) Ce résultat sera démontré en seconde année.

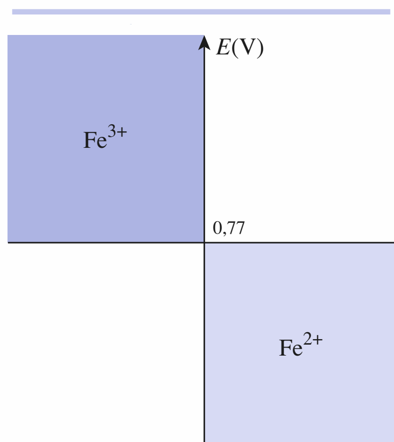
Si :	$Y + n_1\,e^- = X$	E_1^0
	$Z + n_2\,e^- = Y$	E_2^0
alors :	$Z + (n_1 + n_2)\,e^- = X$	E_3^0
avec :	$E_3^0 = \dfrac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2}$	

4.4 • Domaines de prédominance

4.4.1. Définitions(**)

(**) Le programme est en première année limité aux espèces dissoutes.

Présentons la notion de *domaine de prédominance* à l'aide de l'exemple du couple Fe^{3+}/Fe^{2+}.



Doc. 25 Domaines de prédominance des espèces Fe^{3+} et Fe^{2+}.

Pour ce couple :



$$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$$

et :

$$E = 0{,}77 + 0{,}060 \log\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)$$

• Si le potentiel des couples est tel que $E > 0{,}77$ V, alors $[Fe^{3+}] > [Fe^{2+}]$ et Fe^{3+} est l'espèce prédominante par rapport à Fe^{2+}.

• Inversement, si $E < 0{,}77$ V, alors $[Fe^{2+}] > [Fe^{3+}]$ et Fe^{2+} est l'espèce prédominante par rapport à Fe^{2+} (*doc.* 25).

L'élément fer ayant la même atomicité (un) dans l'ion fer (II) et dans l'ion fer (III), le potentiel de la frontière (noté E_{front}) séparant les domaines de prédominance ne dépend pas de la concentration totale des espèces considérées.

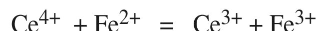
Nous verrons en seconde année qu'il n'en est pas de même si l'élément considéré n'a pas la même atomicité dans les deux formes oxydées et réduites, comme par exemple $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ ou $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$.

4.4.2. Application aux prévisions des réactions

Soit les couples Ce^{4+}/Ce^{3+} ($E_1^0 = 1{,}74$ V) et Fe^{3+}/Fe^{2+} ($E_2^0 = 0{,}77$ V) ;

le *document* 26 présente le domaine de prédominance de chaque espèce.

• Ce^{4+} et Fe^{2+} ont des domaines de prédominance disjoints ; ils ne peuvent donc pas coexister en tant qu'espèces majoritaires et réagissent selon la réaction d'équation :



$$Ce^{4+} + Fe^{2+} = Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

Vu l'écart des potentiels standard ($\Delta E^0 = 0{,}97$ V), cette réaction est totale ; le réactif limitant sera donc entièrement consommé.

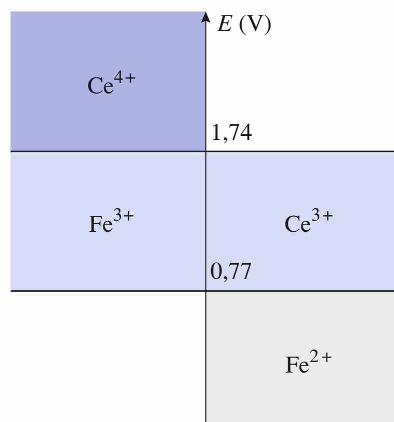
• Ce^{3+} et Fe^{3+} ont une partie de leur domaine de prédominance commune et peuvent coexister en solution aqueuse.

Ces résultats sont généraux :

Deux espèces Ox_2 et Red_1 qui ont des domaines de prédominance disjoints ne peuvent pas coexister en tant qu'espèces majoritaires et réagissent selon une réaction de constante d'équilibre K^0 supérieure à 1.

La réaction qui se produit peut être considérée comme totale si l'écart des potentiels standard est suffisant, soit : $\Delta E^0 \geqslant 0{,}25$ V.

Pour s'entraîner : **ex. 11, 12, 13, 14 et 15**



Doc. 26 Domaines de prédominance pour les couples Ce^{4+}/Ce^{3+} et Fe^{3+}/Fe^{2+}.

5 Facteurs influençant les réactions d'oxydoréduction

Tout facteur susceptible de modifier l'activité de l'une des espèces intervenant dans la demi-équation rédox d'un couple change la valeur du terme logarithmique dans la relation de Nernst et donc le potentiel rédox du couple considéré. Étudions quelques exemples.

5.1 • Influence de la concentration

Étudions l'influence de la concentration d'une espèce sur le potentiel d'un couple en analysant le fonctionnement d'une *pile de concentration*.

APPLICATION 2

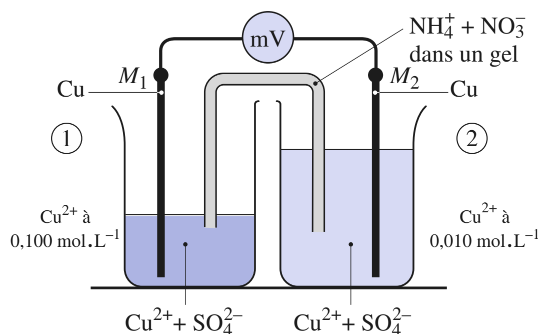
Pile de concentration

Considérons la pile formée par l'association de deux demi-piles constituées toutes deux d'un fil de cuivre plongeant dans un volume V_i de solution de sulfate de cuivre, l'une à $C_1 = 0{,}100\ \text{mol.L}^{-1}$ (demi-pile n° 1), l'autre à $C_2 = 0{,}010\ \text{mol.L}^{-1}$ (demi-pile n° 2) ; une solution de nitrate d'ammonium gélifiée assure la jonction interne entre les deux demi-piles (doc. 27). Le métal cuivre est en excès dans chacune des demi-piles.

$E^0(Cu^{2+} / Cu) = 0{,}34\ \text{V}$; $V_2 = 2\,V_1 = 100\ \text{mL}$.

1) *Déterminer les pôles de la pile, les équations des réactions qui se déroulent dans chaque demi-pile et l'équation globale de fonctionnement de la pile.*

2) *Déterminer les concentrations finales dans chaque bécher lorsque la pile cesse de débiter ainsi que le potentiel de chaque couple à l'équilibre. En déduire la quantité d'électricité qui a traversé le circuit.*



Doc. 27 Schéma constitutif de la pile.

1) Dans les deux demi-piles, le couple à considérer est le couple (Cu^{2+} / Cu) : $Cu^{2+} + 2\,e^- = Cu$

• Pour l'électrode de cuivre n° 1 :

$$E_1 = 0{,}34 + 0{,}030 \log [Cu^{2+}]_1 = 0{,}31\ \text{V}$$

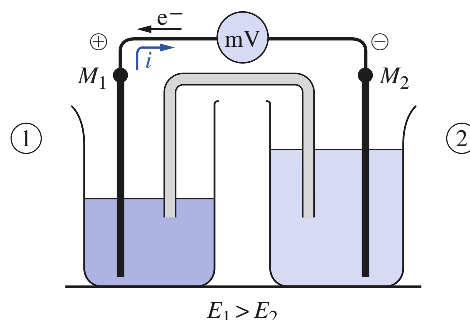
• Pour l'électrode de cuivre n° 2 :

$$E_2 = 0{,}34 + 0{,}030 \log [Cu^{2+}]_2 = 0{,}28\ \text{V}$$

E_1 étant supérieur à E_2, l'électrode M_1 constitue donc le pôle ⊕ et l'électrode M_2 le pôle ⊖ de la pile (*doc.* 28) ; soit $\mathcal{E}$, la f.é.m. de la pile : $\mathcal{E} = E_1 - E_2 = 0{,}03\ \text{V}$

Les deux demi-piles mettant en jeu le même couple, elles ne diffèrent que par la concentration des ions cuivre (II) ; c'est la raison pour laquelle une telle pile est appelée *pile de concentration.*

À l'extérieur de la pile, le courant électrique circule du pôle ⊕ vers le pôle ⊖, les électrons circulent en sens inverse de l'électrode n° 2 vers l'électrode n° 1.



Doc. 28 Schéma de fonctionnement de la pile.

Les équations des réactions qui se produisent dans les demi-piles sont donc :

• demi-pile n° 2 : $Cu(2) \longrightarrow Cu^{2+}(2) + 2\,e^-$ oxydation
• demi-pile n° 1 : $Cu^{2+}(1) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(1)$ réduction

L'équation globale de fonctionnement de la pile s'en déduit : $Cu^{2+}(1) + Cu(2) \longrightarrow Cu^{2+}(2) + Cu(1)$

2) Puisque le métal cuivre est en excès, la pile cesse de débiter quand sa f.é.m. s'annule, c'est-à-dire quand le système électrochimique est en équilibre ; alors :

$$E_{1éq} = E_{2éq}, \quad \text{soit } [Cu^{2+}]_{1éq} = [Cu^{2+}]_{2éq}$$

Le bilan à tout instant s'établit en écrivant que la quantité d'électrons cédés par le réducteur dans le compartiment anodique est égale à celle des électrons captés par l'oxydant dans le compartiment cathodique, soit :

$$n_1(Cu^{2+}) = n_{01}(Cu^{2+}) - \xi = C_1 . V_1 - \xi$$
$$n_2(Cu^{2+}) + n_{02}(Cu^{2+}) + \xi = C_2 . V_2 + \xi$$

avec $n(e^-)_{\text{échangé}} = 2\xi$

À l'équilibre : $E_{1éq} = E_{2éq}$, soit : $[Cu^{2+}]_{1éq} = [Cu^{2+}]_{2éq}$

d'où : $$\frac{C_1 . V_1 - \xi_{éq}}{V_1} = \frac{C_2 . V_2 + \xi_{éq}}{V_2}$$

et : $\xi_{éq} = \dfrac{V_1 . V_2}{V_1 + V_2}(C_1 - C_2)$; soit avec $V_2 = 2\,V_1$,

$$\xi_{éq} = \frac{2}{3}\,V_1(C_1 - C_2) = \frac{100 . 10^{-3} \times 0{,}090}{3}$$

soit : $\xi_{éq} = 3{,}0 . 10^{-3}\ \text{mol}$

et : $\mathbf{[Cu^{2+}]_{1éq} = [Cu^{2+}]_{2éq} = 4{,}0 . 10^{-2}\ mol.L^{-1}}$

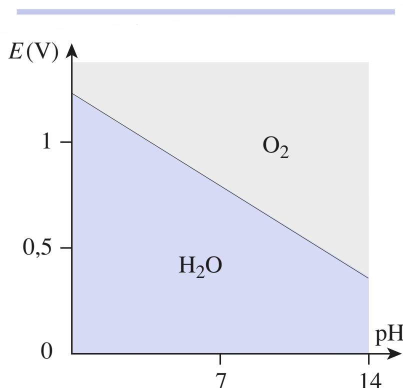
d'où : $E_{éq} = 0{,}34 + 0{,}030 \log [Cu^{2+}]_{éq} = \mathbf{0{,}30\ V}$

Soit Q la quantité d'électricité qui a traversé le circuit :

$$Q = n(e^-)_{\text{échangés}} . \mathcal{F}$$

soit : $Q = 2 . \xi_{éq} . \mathcal{F} = 2 \times 3{,}0 . 10^{-3} \times 96{,}5 . 10^3$

d'où : $\mathbf{Q = 5{,}8 . 10^2\ C}$



Doc. 29 Pour le couple O_2 / H_2O, le potentiel dépend du pH.

5.2 • Influence du pH

5.2.1. Exemple du couple O_2 / H_2O

Pour le couple O_2 / H_2O, de demi-équation électronique :



$$O_2 + 4\,e^- + 4\,H_3O^+ \;=\; 6\,H_2O$$

la formule de Nernst s'écrit :

$$E = E^0(O_2 / H_2O) + \frac{0{,}060}{4}\log\left(P(O_2)\,.\,[H_3O^+]^4\right),\ \text{car } a(H_2O) = 1$$

soit, en prenant $P(O_2) = 1$ bar,

$$E = E^0(O_2 / H_2O) - 0{,}060\ \text{pH} = 1{,}23 - 0{,}06\ \text{pH}$$

Le pouvoir oxydant du dioxygène en solution aqueuse diminue lorsque le pH croît (*doc.* 29).

5.2.2. Exemple du couple MnO_4^- / Mn^{2+}

Pour le couple MnO_4^- / Mn^{2+}, de demi-équation électronique :



$$MnO_4^- + 5\,e^- + 8\,H_3O^+ \;=\; Mn^{2+} + 12\,H_2O$$

la formule de Nernst s'écrit :

$$E = E^0(MnO_4^- / Mn^{2+}) + \frac{0{,}060}{5}\log\left(\frac{[MnO_4^-]\,.\,[H_3O^+]^8}{[Mn^{2+}]}\right)$$

soit : $$E = E^0(MnO_4^- / Mn^{2+}) - \frac{0{,}060}{5}\times 8\ \text{pH} + \frac{0{,}060}{5}\log\left(\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}\right)$$

$E'^0 = E^0(MnO_4^- / Mn^{2+}) - \dfrac{0{,}060}{5}\times 8\ \text{pH} = E^0\,(MnO_4^- / Mn^{2+}) - 0{,}096\ \text{pH}$ est appelé **potentiel standard apparent en fonction du pH** ; il traduit la façon dont varie E en fonction du pH lorsque les activités des espèces réduite et oxydée, autres que $H^+(aq)$ et HO^-, sont égales à l'unité.

Le pouvoir oxydant des ions permanganate diminue lorsque le pH croît.

5.3 • Influence de la complexation et de la précipitation

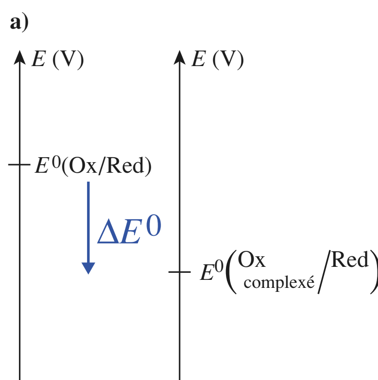
Considérons un couple Ox/Red en solution pour lequel la formule de Nernst s'écrit :

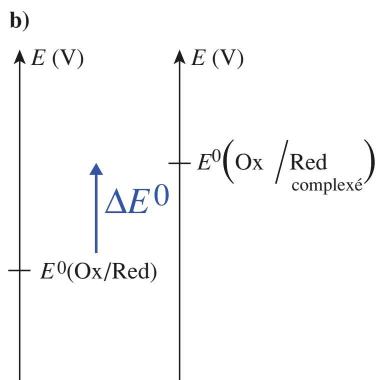
$$E(\text{Ox / Red}) = E^0(\text{Ox / Red}) + \frac{0{,}060}{n}\log\left(\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}\right)$$

■ Si la concentration de l'espèce oxydante diminue, E(Ox / Red) diminue et le pouvoir oxydant de Ox diminue, alors que le pouvoir réducteur de Red augmente (*doc.* 30 a). C'est par exemple le cas si l'oxydant participe à des réactions de complexation ou de précipitation.

■ En revanche, si la concentration de l'espèce réductrice diminue, E(Ox / Red) augmente et le pouvoir oxydant de Ox augmente, alors que le pouvoir réducteur de Red diminue (*doc.* 30 b). C'est encore le cas si le réducteur participe à des réactions de complexation ou de précipitation.

Étudions sur deux exemples l'influence de ces deux types de réactions sur les réactions d'oxydoréduction.





Doc. 30 Évolution des pouvoirs oxydant et réducteur d'un couple par complexation ou précipitation **(a)** de l'oxydant ; **(b)** du réducteur.

APPLICATION 3

Couples Cu^{2+}/Cu et $[Cu(NH_3)_4]^{2+}/Cu$

On réalise une pile en associant une électrode standard à hydrogène à une demi-pile constituée d'un fil de cuivre plongeant dans un volume $V = 40,0$ mL d'une solution de sulfate de cuivre (II) à $C = 1,00 . 10^{-2}$ mol . L^{-1}, à laquelle on ajoute $V' = 10,0$ mL d'ammoniac à $C' = 0,50$ mol . L^{-1}.

On admet qu'il ne se forme que le complexe $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ et que la concentration des ions NH_4^+ est négligeable devant celle de NH_3.

a) *Déterminer la f.é.m. $\mathcal{E}$ de la pile à partir de $E^0(Cu^{2+} / Cu)$, β_4, C, V, C' et V'.*

b) *Calculer $E^0([Cu(NH_3)_4]^{2+} / Cu)$.*

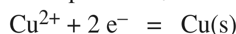
Données : $E^0(Cu^{2+} / Cu) = 0,34$ V

$\log \beta_4([Cu(NH_3)_4]^{2+}) = 13,2$

La solution contient, outre les ions HO^- et H_3O^+, les ions Cu^{2+}, SO_4^{2-}, NH_4^+ et $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ et de l'ammoniac NH_3. Vu la nature de la pile, sa f.é.m. est égale au potentiel rédox E des couples présents dans la solution, de la demi-pile au cuivre :

$$E = E(Cu^{2+} / Cu) = E([Cu(NH_3)_4]^{2+} / Cu)$$

a) Considérons le couple Cu^{2+} / Cu :



$$Cu^{2+} + 2\,e^- \;=\; Cu(s)$$

pour lequel :

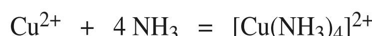
$$E(Cu^{2+} / Cu) = E^0(Cu^{2+} / Cu) + 0,030 \log [Cu^{2+}]$$

Pour calculer la concentration de Cu^{2+}, considérons la réaction de complexation et établissons un tableau d'avancement volumique.

Initialement avant réaction :

$$(Cu^{2+})_0 = \frac{V . C}{V + V'} = 8,00 . 10^{-3} \text{ mol . L}^{-1} = 8,00 \text{ mmol . L}^{-1}$$

$$[NH_3]_0 = \frac{V' . C'}{V + V'} = 100 . 10^{-3} \text{ mol . L}^{-1} = 100 \text{ mmol . L}^{-1}$$



	Cu^{2+}	+ $4\,NH_3$	= $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$
c. apportées (mmol . L^{-1})	8,00	100	0
c. à l'équilibre (mmol . L^{-1})	$8,00 - \xi_V$	$100 - 4\xi_V$	ξ_V

La constante de formation du complexe étant élevée, $\beta_4 = 1,6 . 10^{13}$, la réaction peut être considérée comme totale ; Cu^{2+} est le réactif limitant, d'où :

$$[[Cu(NH_3)_4]^{2+}] = \xi_V = 8,00 . 10^{-3} \text{ mol . L}^{-1}$$

$$[NH_3] = (100 - 4\xi_V) \text{ mmol . L}^{-1} = 68 \text{ mmol . L}^{-1}$$

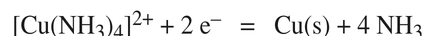
$[Cu^{2+}]$ est très faible et se calcule en utilisant β_4 :

$$[Cu^{2+}] = \frac{[[Cu(NH_3)_4]^{2+}]}{\beta_4 . [NH_3]^4} = 2,4 . 10^{-11} \text{ mol . L}^{-1}$$

d'où : $E(Cu^{2+} / Cu) = 0,34 + 0,030 \log 2,4 . 10^{-11}$

d'où : $\mathcal{E} = \mathbf{E_{cu} - E_{E.S.H.} = 0,02\ V}$

b) Considérons à présent le couple $[Cu(NH_3)_4]^{2+} / Cu$:



$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2\,e^- \;=\; Cu(s) + 4\,NH_3$$

pour lequel : $E([Cu(NH_3)_4]^{2+} / Cu)$

$$= E^0([Cu(NH_3)_4]^{2+} / Cu) + 0,030 \log \left(\frac{[[Cu(NH_3)_4]^{2+}]}{[NH_3]^4} \right)$$

Les espèces Cu, Cu^{2+} et $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ étant en équilibre dans le système considéré, les couples auxquels elles participent ont le même potentiel :

$E = E([Cu(NH_3)_4]^{2+} / Cu) = E(Cu^{2+} / Cu)$ soit :

$$E^0([Cu(NH_3)_4]^{2+} / Cu) + 0,030 \log \left(\frac{[[Cu(NH_3)_4]^{2+}]}{[NH_3]^4} \right) = E^0(Cu^{2+} / Cu) + 0,03 \log [Cu^{2+}]$$

d'où : $E^0([Cu(NH_3)_4]^{2+} / Cu)$

$$= E^0(Cu^{2+} / Cu) - 0,030 \log \left(\frac{[[Cu(NH_3)_4]^{2+}]}{[NH_3]^4\,[Cu^{2+}]} \right)$$

soit $E^0([Cu(NH_3)_4]^{2+}/Cu) = E^0(Cu^{2+} / Cu) - 0,030 \log \beta_4$

d'où : $\mathbf{E^0([Cu(NH_3)_4]^{2+} /Cu) = -\,0,06\ V}$

Conclusion :

$E^0([Cu(NH_3)_4]^{2+} / Cu) < E^0(Cu^{2+} / Cu)$, la complexation de l'oxydant Cu^{2+} diminue le pouvoir oxydant du cuivre (II) (*doc.* 31).

E^0(V)
Cu^{2+}
0,34
Cu
$[Cu\ (NH_3)_4]^{2+}$
– 0,06
Cu

Doc. 31 Le potentiel du couple Cu^{II}/Cu^0 diminue par complexation de Cu^{2+}.

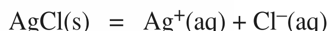
APPLICATION 4

Couples Ag^+/Ag et $AgCl/Ag$

Déterminer le potentiel rédox standard du couple AgCl / Ag, *connaissant celui du couple* Ag^+ / Ag *et le produit de solubilité de* AgCl.

$$E^0(Ag^+ / Ag) = 0{,}80 \text{ V} \quad et \quad pK_s\,(AgCl) = 9{,}7$$

Considérons une solution saturée obtenue par dissolution de chlorure d'argent. Plongeons un fil d'argent dans cette solution. Un équilibre s'établit :



$$AgCl(s) \; = \; Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

La solution contient outre les ions HO^- et H_3O^+, les ions Ag^+ et Cl^- et du chlorure d'argent solide. À l'équilibre, tous les couples ont le même potentiel ; c'est le cas des couples Ag^+ / Ag et AgCl / Ag correspondant respectivement aux demi-équations électroniques :



$$Ag^+ + e^- \; = \; Ag(s) \quad \text{et} \quad AgCl\,(s) + e^- \; = \; Ag(s) + Cl^-$$

pour lesquels les formules de Nernst s'écrivent :

$$E(Ag^+ / Ag) = E^0(Ag^+ / Ag) + 0{,}060 \log [Ag^+]$$

$$E(AgCl / Ag) = E^0(AgCl / Ag) + 0{,}060 \log (1 / [Cl^-])$$

$$= E^0(AgCl / Ag) - 0{,}060 \log [Cl^-]$$

Les espèces Ag, Ag^+ et AgCl étant en équilibre dans le système considéré, les couples auxquels elles participent ont le même potentiel :

$$E(AgCl / Ag) = E(Ag^+ / Ag)$$

soit : $E^0(AgCl / Ag) - 0{,}060 \log [Cl^-]$

$$= E^0(Ag^+ / Ag) + 0{,}060 \log [Ag^+]$$

d'où : $E^0(AgCl / Ag)$

$$= E^0(Ag^+ / Ag) + 0{,}060 \log [Ag^+] + 0{,}060 \log [Cl^-]$$

soit :

$$E^0(AgCl / Ag) = E^0(Ag^+ / Ag) + 0{,}060 \log ([Ag^+]\,.\,[Cl^-])$$

c'est-à-dire :

$$E^0(AgCl / Ag) = E^0(Ag^+ / Ag) - 0{,}060\, pK_s$$

soit : $\mathbf{E^0(AgCl / Ag) = 0{,}22\ V}$

Conclusion :

$E^0(AgCl / Ag) < E^0(Ag^+ / Ag)$, la précipitation des ions argent (I) abaisse leur pouvoir oxydant.

Pour s'entraîner : **ex. 22, 23 et 24**

6 Titrage d'oxydoréduction

Le programme propose de réaliser en T.P.-cours le suivi d'un titrage d'oxydoréduction par potentiométrie. L'étude du titrage des ions fer (II) Fe^{2+} par les ions cérium (IV) Ce^{4+} permettra de dégager les bases essentielles de ce type de manipulation. D'autres titrages seront présentés en exercices dans la rubrique *Exercices en relation avec des travaux pratiques*.

6.1 • Étude de la réaction de titrage

Le titrage met en jeu les couples Ce^{4+} / Ce^{3+} et Fe^{3+} / Fe^{2+}. Les solutions de cérium (IV) Ce^{4+} sont jaune vif, celles de cérium (III) Ce^{3+} et fer (II) sont quasi incolores alors que les solutions de fer (III) sont légèrement orangées.

Les demi-équations électroniques correspondantes sont :

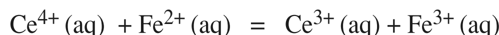


$$Fe^{3+}(aq) + e^- \; = \; Fe^{2+}(aq) \quad \text{avec} \quad E_1^0 = E^0(Fe^{3+}/ Fe^{2+}) = 0{,}77 \text{ V}$$

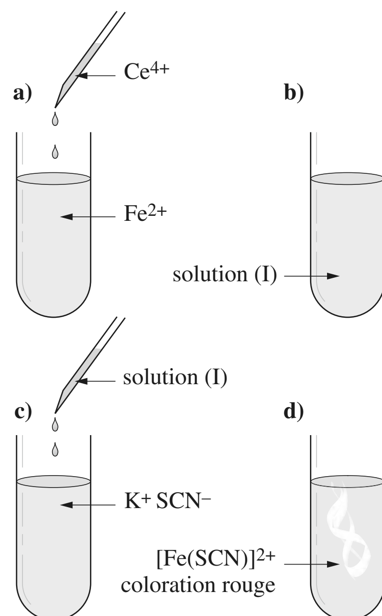


$$Ce^{4+}(aq) + e^- \; = \; Ce^{3+}(aq) \quad \text{avec} \quad E_2^0 = E^0(Ce^{4+}/ Ce^{3+}) = 1{,}74 \text{ V}$$

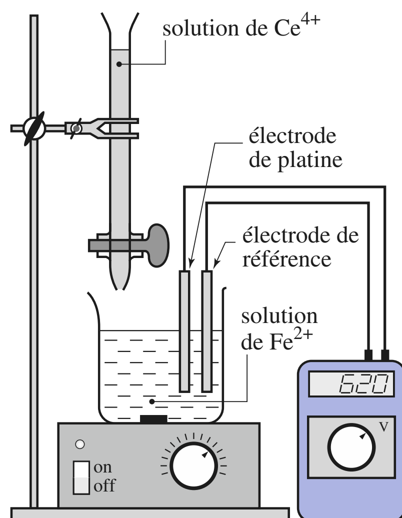
Ces deux couples réagissent selon une réaction **unique** d'équation :



$$Ce^{4+}(aq) + Fe^{2+}(aq) \; = \; Ce^{3+}(aq) + Fe^{3+}(aq)$$



Doc. 32 Les ions Fe^{3+} formés par action des ions Ce^{4+} sur les ions Fe^{2+} donnent un complexe rouge avec les ions thiocyanate SCN^- (*cf.* chap. 17, § 1.1.).



Doc. 13 Dispositif utilisé pour le titrage des ions Fe^{2+} par les ions Ce^{4+}.

La constante d'équilibre K^0 de cette réaction se calcule en appliquant la relation **(19.9)** :

$$\boldsymbol{K^0} = 10^{\frac{(E_2^0 - E_1^0)}{0,060}} = \mathbf{4,6 \, . \, 10^{15}}$$

La réaction peut donc être considérée comme **quantitative** (ou totale).

Si on laisse tomber quelques gouttes de solution jaune vif d'ions cérium (IV) Ce^{4+} dans une solution d'ion fer (II), la décoloration est immédiate. Les ions fer (III) Fe^{3+} alors formés peuvent donc facilement être mis en évidence (*doc.* 32). La réaction mise en jeu est donc **rapide**.

La réaction considérée possède les caractéristiques nécessaires pour être utilisée dans un titrage :

Pour être utilisée dans un titrage, une réaction doit être *unique*, *quantitative* et *rapide*.

D'un point de vue pratique, il est nécessaire, lors d'un titrage, de pouvoir repérer la fin du titrage c'est-à-dire de déterminer **l'équivalence du titrage**.

Si l'un des réactifs ou des produits est nettement coloré, le repérage est aisé. Dans les autres cas, tel que celui étudié ici, d'autres méthodes doivent être employées :

– le suivi potentiométrique ;

– l'utilisation d'indicateurs colorés d'oxydoréduction.

6.2 • Suivi potentiométrique de la réaction de titrage

La méthode consiste à suivre, au cours du titrage, l'évolution de la force électromotrice $\mathscr{E}$ d'une pile constituée de deux demi-piles (*doc.* 33) :

– l'une est une demi-pile de référence, ici une demi-pile (ou électrode) au calomel ;

– l'autre est la demi-pile constituée par une électrode de platine plongeant dans une solution contenant les couples Ce^{4+} / Ce^{3+} et Fe^{3+} / Fe^{2+}.

$$\mathscr{E} = E_{\text{platine}} - E_{\text{réf}}$$

Pour l'étude expérimentale de ce titrage, nous avons suivi le titrage de $V_1 = 20,0$ mL de solution de sulfate de fer (II) de concentration initiale en ions Fe^{2+}, $C_1 = 0,050 \text{ mol.L}^{-1}$ par une solution de sulfate de cérium (IV) de concentration initiale en ions Ce^{4+}, $C_2 = 0,050 \text{ mol.L}^{-1}$. Afin d'éviter toute précipitation d'hydroxydes métalliques, les solutions ont été acidifiées par de l'acide sulfurique H_2SO_4.

Les mesures de $\mathscr{E}$ effectuées permettent de tracer le graphe (*doc.* 34, page suivante) :

$$E_{\text{platine}} = \mathscr{E} + E_{\text{réf}} = f(V_{Ce^{4+}}) = f(V_2)$$

À l'équivalence d'un titrage, les réactifs ont été mélangés en proportions stœchiométriques.

Dans le cas présent à l'équivalence :

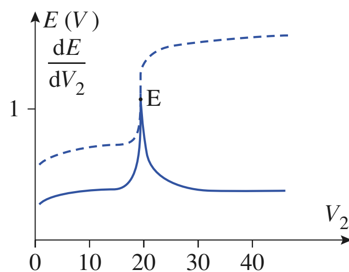
$$n_0\,(Fe^{2+}) = n_E(Ce^{4+})$$

où n_E désigne la quantité d'ions cérium (IV) introduits jusqu'à l'équivalence.

Alors : $$C_1 . V_1 = C_2 . V_{2E}$$

Comme le laissaient prévoir les concentrations initiales : $V_{2E} = 20,0$ mL.

Nous constatons qu'à l'équivalence le potentiel de l'électrode de mesure croît brutalement ; cette brusque variation peut être utilisée pour repérer l'équivalence du titrage.



Doc. 34 Tracé expérimental de : $E_{Pt} = f(V_2)$ en pointillés.
Le graphe $\frac{dE}{dV_2}$ tracé (en trait plein) à l'aide d'un ordinateur permet de déterminer V_{E2}.

(*) Il est vivement déconseillé d'utiliser la méthode des tangentes pour déterminer le point équivalence E ; en effet la courbe $E = f(V_2)$ n'est généralement pas symétrique par rapport à ce point.

Ce résultat est général :

Lors du suivi d'un titrage par potentiométrie, le potentiel de l'électrode de mesure subit une brusque variation au voisinage de l'équivalence.

L'équivalence correspondant, comme pour les titrages suivis par pH-métrie, à un point d'inflexion, elle peut être déterminée en traçant le graphe $\frac{dE}{dV_2}$ et en repérant l'extremum de cette fonction. L'utilisation d'un logiciel de tracé de graphes facilite cette étude.(*)

6.3 • Étude théorique de $E = f(x)$

Afin de comparer diverses courbes de titrage, il est intéressant de tracer, non pas $E = f(V_2)$, mais $E = f(x)$ en posant :

$$x = \frac{V_2}{V_{E2}} \tag{19.10}$$

soit :

$$x = \frac{V_2 \cdot C_2}{V_{2E} \cdot C_2} = \frac{V_2 \cdot C_2}{V_1 \cdot C_1} \tag{19.11}$$

À l'équivalence, $x = 1$.

Quatre cas sont à envisager : $x = 0$; $0 < x < 1$; $x = 1$; $x > 1$.

$V_2 = 0$, soit $x = 0$

En toute rigueur, si la solution ne contenait que des ions Fe^{2+}, le potentiel rédox des couples en solution ne pourrait être déterminé en appliquant la relation de Nernst au couple Fe^{3+} / Fe^{2+}. En fait, la solution contient des traces d'ions Fe^{3+}, résultant de l'oxydation des ions Fe^{2+} par le dioxygène dissous dans la solution ; aussi le potentiel du couple Fe^{3+} / Fe^{2+} peut-il être mesuré, mais dépend de la « fraîcheur » de la solution dosée.

Avant l'équivalence : $0 < V_2 < V_{2E}$, soit $0 < x < 1$

À tout instant, lors du titrage, la stœchiométrie de la réaction impose :

$$n(Ce^{3+}) = n(Fe^{3+}) \quad \text{soit} \quad [Ce^{3+}] = [Fe^{3+}] \tag{19.12}$$

d'où le bilan :

	Ce^{4+}	+ Fe^{2+}	= Ce^{3+}	+ Fe^{3+}
quantités introduites	C_2V_2	C_1V_1	0	0
quantités à l'équilibre	ε	$C_1V_1 - C_2V_2$	C_2V_2	C_2V_2

Le potentiel E des couples en solution se détermine, à tout instant du titrage, en appliquant la formule de Nernst à l'un quelconque des deux couples. Avant l'équivalence, il est plus facile d'exprimer les quantités $n(Fe^{3+})$ et $n(Fe^{2+})$;

d'où :

$$E = E_1^0 + 0{,}060 \log\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)$$

soit ici :

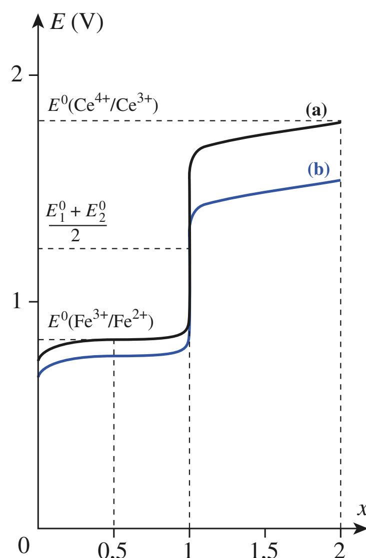
$$E = E_1^0 + 0{,}060 \log\left(\frac{C_2 \cdot V_2}{C_1 \cdot V_1 - C_2 \cdot V_2}\right)$$

En divisant chacun des termes sous le log par $C_1 \cdot V_1$, il vient, en utilisant la relation (19.11) :

$$\mathbf{E = E_1^0 + 0{,}060 \log\left(\frac{x}{1-x}\right)} \tag{19.13}$$

Remarque

À la demi-équivalence, $x = 0{,}5$; $E = E_1^0$. La lecture de la valeur de E pour $V = V_E/2$ permet de connaître $E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+})$ (*cf. doc.* 35 et § 6.4).



Doc. 35 Tracé $E = f(x)$ pour le titrage des ions Fe^{2+} par les ions Ce^{4+} :
a) tracé théorique ;
b) tracé expérimental.

(*) Attention : tout potentiel à l'équivalence E_E n'est pas nécessairement égal à la demi-somme des potentiels redox standard. Sa valeur dépend de la nature des couples considérés, du nombre d'électrons échangés et éventuellement du pH de la solution (*cf. exercices* 25, 26 *et* 30).

■ **À l'équivalence : $V_2 = V_{2E}$, soit $x = 1$**

À l'équivalence, les ions Ce^{4+} et Fe^{2+} ont été mélangés en égale quantité, d'où :

$$n_E(Ce^{4+}) + n_E(Ce^{3+}) = n_E(Fe^{2+}) + n_E(Fe^{3+})$$

d'où, en tenant compte de **(19.12)** à l'équivalence :

$$n_E(Ce^{4+}) = n_E(Fe^{2+}) \quad \text{soit} \quad [Ce^{4+}]_E = [Fe^{2+}]_E \qquad \textbf{(19.14)}$$

À l'équivalence : $$E_E = E_1^0 + 0{,}060 \log \left(\frac{[Fe^{3+}]_E}{[Fe^{2+}]_E}\right)$$

et : $$E_E = E_2^0 + 0{,}060 \log \left(\frac{[Ce^{4+}]_E}{[Ce^{3+}]_E}\right)$$

d'où : $$2\,E_E = E_1^0 + E_2^0 + 0{,}060 \log \frac{[Fe^{3+}]_E\,[Ce^{4+}]_E}{[Fe^{2+}]_E\,[Ce^{3+}]_E}$$

soit, en tenant compte des relations **(19.12)** et **(19.13)** :(*)

$$\boldsymbol{E_E = \frac{1}{2}(E_1^0 + E_2^0) = 1{,}26\ \text{V}} \qquad \textbf{(19.15)}$$

■ **Après l'équivalence : $V_2 > V_E$, soit $x > 1$**

Fe^{2+} n'existe plus qu'à l'état de traces, aussi est-il plus facile d'exprimer E en appliquant la relation de Nernst au couple Ce^{4+} / Ce^{3+} :

$$[Ce^{3+}] = \frac{C_2 \cdot V_{2E}}{V_2 + V_1} \quad \text{et} \quad [Ce^{4+}] = \frac{C_2 \cdot V_2 - C_2 \cdot V_{2E}}{V_2 + V_1}$$

d'où : $$E = E_2^0 + 0{,}060 \log \frac{C_2 \cdot V_2 - C_2 \cdot V_{2E}}{C_2 \cdot V_{2E}}$$

soit :

$$\boldsymbol{E = E_2^0 + 0{,}060 \log (x - 1)} \qquad \textbf{(19.16)}$$

Il est alors possible de tracer $E = f(x)$ (*doc.* 35).

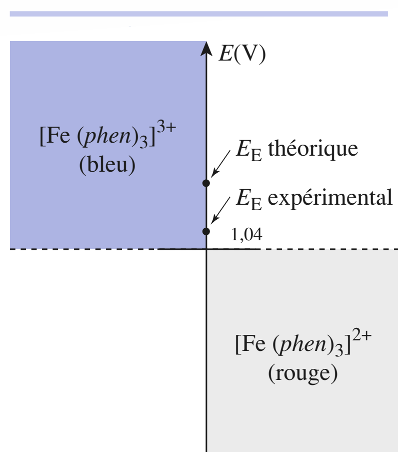
Remarque

• Pour $x = 2$, $E = E_2^0$. La lecture de la valeur de E pour $V = 2\,V_E$ permet de connaître $E^0(Ce^{4+}/Ce^{3+})$ (*cf. doc.* 35 *et* § 6.4).
• Aux voisinages de $x = 0{,}5$ et de $x = 2$, E varie peu ; les solutions correspondantes constituent des **solutions tampons d'oxydoréduction**.
• Pour établir rapidement les diverses équations, il peut être intéressant d'établir le tableau suivant :

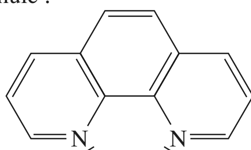
	Ce^{4+} +	Fe^{2+} =	Ce^{3+} +	Fe^{3+}
quantités introduites	C_2V_2	C_1V_1	0	0
quantités à l'équilibre :				
– avant l'équivalence	ε	$C_1V_1 - C_2V_2$	C_2V_2	C_2V_2
– à l'équivalence	ε'	ε'	C_2V_{2E}	C_2V_{2E}
– après l'équivalence	$C_2V_2 - C_1V_1$	ε''	C_2V_{2E}	C_2V_{2E}

6.4 • Comparaison avec l'expérience

Superposons, au graphe théorique $E = f(x)$, le graphe obtenu à partir des mesures du potentiel des couples en solution (*doc.* 35). Nous constatons que les deux graphes ont même allure, mais ne sont pas confondus. Justifions ces écarts.



phen représente l'orthophénanthroline de formule :



Doc. 36 L'orthophénanthroline peut être utilisée comme indicateur de fin de réaction pour le titrage des ions Fe^{2+} par les ions Ce^{4+}.

Le milieu, fortement acidifié à l'acide sulfurique, contient des ions sulfate. Aussi se forme-t-il des complexes, en particulier avec les ions Fe^{3+} et Ce^{4+} : $[Fe(SO_4)_2]^-$ et $[Ce(SO_4)]^{2+}$. Comme nous l'avons vu au *paragraphe* 5.3., la complexation de l'espèce oxydante abaisse le potentiel du couple considéré : dans un milieu où $[SO_4^{2-}] = 1\ mol.L^{-1}$, E^0 Ce(IV) / Ce(III)) = 1,44 V et E^0(Fe(III) / Fe(II)) = 0,68 V. Alors $E_E \approx 1{,}06$ V.

6.5 • Utilisation d'indicateur coloré rédox

À l'équivalence, nous constatons un brusque saut de potentiel ; tout couple rédox dont les espèces Ox et Red ont des teintes différentes et dont le potentiel redox standard se situe au voisinage de E_E peut être utilisé comme *indicateur de fin de titrage*. C'est le cas des complexes de l'orthophénanthroline avec les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} (*doc.* 36).

Quelques gouttes d'orthophénanthroline introduites initialement dans le bécher y font apparaître une coloration rouge orangé qui y persiste jusqu'à l'équivalence. À l'équivalence, il y a virage au bleu, couleur de $[Fe(phen)_3]^{3+}$, puis au vert par superposition de la teinte bleue du complexe et la teinte jaune de Ce^{4+} qui est alors en excès.

Les *exercices en relation avec des travaux pratiques* montreront qu'il est possible, à partir de suivis potentiométriques de titrages d'oxydoréduction, de déterminer :
– des potentiels redox standard de couple redox ;
– des constantes de complexations ;
– des produits de solubilité.

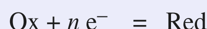
***Pour s'entraîner :* ex. 25, 26 et 27**

CQRF

Équilibres d'oxydoréduction

• Un réducteur est une espèce chimique susceptible de céder un ou plusieurs électrons ; un oxydant une espèce chimique susceptible de capter un ou plusieurs électrons.

Les espèces Ox et Red , reliés par la demi-équation électronique :



$$\text{Ox} + n\,\text{e}^- \;=\; \text{Red}$$

sont dites *conjuguées* ; elles constituent un couple redox.

• Le nombre d'oxydation (noté n.o.) ou degré d'oxydation permet de déterminer l'état d'oxydation d'un élément. C'est un nombre *entier algébrique*, noté en chiffres romains.

Le nombre d'oxydation d'un *élément* dans une espèce monoatomique est égal à la charge algébrique de cette espèce.

Quand deux éléments sont unis par une liaison covalente, les électrons de la liaison sont attribués *arbitrairement* à l'élément le plus électronégatif. Le nombre d'oxydation de chaque élément est alors égal au nombre de charge fictif qui lui est ainsi attribué.

• Dans la plupart des composés le nombre d'oxydation de l'oxygène est – II, celui de l'hydrogène + I

Dans un édifice polyatomique, la conservation de la charge impose que la somme algébrique des nombres d'oxydation multipliés par le nombre des atomes de l'élément présent dans la formule de l'édifice soit égale à la charge globale de l'édifice.

• Lorsqu'un élément est oxydé son nombre d'oxydation croît ; il diminue lorsque l'élément est réduit.

Une réaction chimique au cours de laquelle le nombre d'oxydation d'au moins un élément varie est une réaction d'oxydoréduction.

Piles électrochimiques

• Une pile résulte de l'association de deux demi-piles reliées par une jonction électrolytique ; chaque demi-pile est constituée par un couple redox Ox / Red en contact avec un conducteur.

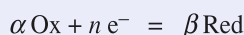
L'électrode siège d'une oxydation est une anode ; c'est une cathode si elle est le lieu d'une réduction.

• La quantité d'électricité Q qui a parcouru le circuit pendant une durée Δt lorsque l'intensité i est constante, vaut :

$$Q = i\,.\,\Delta t = n(\text{e}^-)\,.\,\mathcal{F} \quad \text{avec} \quad \mathcal{F} = 96{,}5\,.\,10^3\ \text{C}\,.\,\text{mol}^{-1}$$

Relation de Nernst ; conséquences

• Soit un couple rédox dont la demi-équation électronique s'écrit :



$$\alpha\,\text{Ox} + n\,\text{e}^- \;=\; \beta\,\text{Red}$$

Ce couple est caractérisé par un potentiel d'oxydoréduction, noté $E(\text{Ox / Red})$, dont la valeur est donnée par *la formule de Nernst* :

$$E(\text{Ox / Red}) = E^0(\text{Ox / Red}) + \frac{R\,.\,T}{n\,.\,\mathcal{F}}\ \ln \frac{(a(\text{Ox}))^{\alpha}}{(a(\text{red}))^{\beta}}$$

Dans la formule de Nersnt :

• $E°(Ox / Red)$ est le potentiel standard d'oxydoréduction du couple considéré à la température T ;

• R est la constante des gaz parfaits ($R = 8{,}314\ J.K^{-1}.mol^{-1}$) ;

• T est la température exprimée en kelvin (K) ;

• $\mathcal{F}$ est la constante de Faraday ($\mathcal{F} = 96\ 485\ C.mol^{-1}$) ;

• $a(Ox)$ est l'activité de l'espèce Ox et $a(Red)$ celle de l'espèce Red :
– pour le solvant, ici l'eau : $a(H_2O) = 1{,}00$
– pour un solide X ou un liquide X seul dans sa phase : $a(X) = 1{,}00$
– pour un gaz X, supposé parfait : $a(X) = \dfrac{P(X)}{P^0}$ avec $P^0 = 1{,}00$ bar
– pour un soluté X dilué : $a(X) = \dfrac{[X]}{c^0}$ avec $c^0 = 1{,}00\ mol.L^{-1}$.

Pour le couple $HClO / Cl_2$, tel que : $2\ H_3O^+ (aq) + 2\ HClO\ (aq) + 2\ e^- = Cl_2\ (g) + 4\ H_2O$
la formule de Nernst s'écrit, à 25 °C :

$$E(HClO\ (aq) / Cl_2\ (g)) = E^0(HClO\ (aq) / Cl_2\ (g)) + \frac{0{,}060}{2} \log\left(\frac{[H_3O^+]^2 . [HClO]^2}{P(Cl_2)}\right)$$

avec $[HClO]$ et $[H_3O^+]$ en $mol.L^{-1}$ et $P(Cl_2)$ en bar.

• L'électrode choisie comme référence est l'électrode standard à hydrogène, qui met en jeu le couple $H_3O^+ (aq) / H_2$ où $H^+ (aq) / H_2$; à toute température :

$$E^0(H_3O^+ (aq) / H_2(g)) = 0{,}00\ V$$

• Lorsque l'on met en présence les constituants de deux couples rédox, la réaction spontanée qui se produit est la réaction de l'oxydant le plus fort, correspondant au couple potentiel rédox le plus élevé, avec le réducteur le plus fort, correspondant au couple de potentiel rédox le plus faible :
– si l'écart des potentiels rédox standard est supérieur à 0,25 V , la réaction est quantitative ;
– la réaction se poursuit tant que les deux potentiels sont différents ou que l'un des réactifs n'a pas été entièrement consommé.

• Dans un système en équilibre, tous les couples Ox / Red présents ont le même potentiel E.

• Le pouvoir oxydant du couple Ox / Red diminue si l'espèce oxydante participe à des réactions de précipitation ou de complexation ; il augmente si c'est le réducteur qui participe à de telles réactions.

Titrage d'oxydoréduction

• Doser une espèce en solution par oxydoréduction, c'est déterminer sa concentration à l'aide d'une réaction d'oxydoréduction qui doit être unique, quantitative et rapide.
À l'équivalence d'un titrage, les réactifs ont été mélangés en proportions stœchiométriques.

• Lors du suivi d'un titrage par potentiométrie, le potentiel de l'électrode de mesure subit une brusque variation lorsque l'équivalence est atteinte. L'équivalence correspond à un point d'inflexion du graphe $E = f(V)$; elle peut être déterminée en traçant le graphe $\dfrac{dE}{dV}$ et en repérant l'extremum de cette fonction.

Applications directes du cours

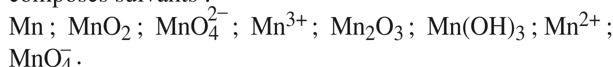
1 Nombre d'oxydation

1 • Après avoir rappelé les règles permettant de le déterminer, calculer le nombre d'oxydation de l'élément chlore dans les espèces suivantes :



Cl_2 ; ClO_4^- ; Cl^- ; $HOCl$; ClO_3^- ; ClO^- ; CH_3Cl

2 • Mêmes questions pour l'élément manganèse dans les composés suivants :



Mn ; MnO_2 ; MnO_4^{2-} ; Mn^{3+} ; Mn_2O_3 ; $Mn(OH)_3$; Mn^{2+} ; MnO_4^-.

2 Couples du chrome

1 • Déterminer le nombre d'oxydation du chrome dans l'ion chrome (III) Cr^{3+}, dans l'ion chromate CrO_4^{2-} et dans l'ion dichromate $Cr_2O_7^{2-}$.

2 • Déterminer la nature des couples $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ et $Cr_2O_7^{2-}/CrO_4^{2-}$. Écrire les équations formelles qui leurs sont associées.

3 Couples de l'oxygène

1 • Déterminer le nombre d'oxydation de l'élément oxygène dans l'eau oxygénée ou peroxyde d'hydrogène H_2O_2, dans le dioxygène O_2 et dans l'eau H_2O.

2 • Former tous les couples redox possibles avec ces trois espèces ; écrire les demi-équations électroniques correspondantes.

3 • Le peroxyde d'hydrogène se décompose lentement en dioxygène et en eau.

a. Écrire l'équation de cette réaction.

b. Montrer qu'il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction.

c. Cette réaction constitue une *dismutation ;* proposer une définition pour ce terme. **SOS**

SOS : *Observer l'évolution du n.o. de l'élément oxygène au cours de cette réaction.*

4 Couples de l'hydrogène

1 • Déterminer le nombre d'oxydation de l'hydrogène dans l'ion hydrure H^-, dans le dihydrogène H_2 et dans l'eau H_2O.

2 • Former tous les couples redox possibles avec ces trois espèces ; écrire les demi-équations électroniques correspondantes.

3 • Les ions hydrure H^- réagissent avec l'eau pour donner du dihydrogène et des ions hydroxyde.

a. Écrire l'équation de cette réaction.

b. Montrer qu'elle peut être considérée comme une réaction acido-basique ; identifier alors les couples mis en jeu.

c. Montrer qu'elle peut être considérée comme une réaction d'oxydoréduction ; identifier alors les couples mis en jeu.

5 Réactions explosives

1 • Le nitrate d'ammonium solide, $NH_4^+ + NO_3^-$, est un engrais azoté. Dans certaines conditions de température ou de pression, il peut malheureusement exploser en se dissociant en dioxygène, diazote et eau, tous gazeux.

a. Écrire l'équation de cette réaction de décomposition.

b. Montrer, en utilisant les nombres d'oxydation , qu'il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction. **SOS**

2 • Le nitrure de sodium solide, $Na^+ N_3^-$, est utilisé pour gonfler les airbags dans les véhicules automobiles ; lors d'un choc, il se décompose en diazote gazeux et en métal sodium Na.

a. Écrire l'équation de cette réaction de décomposition.

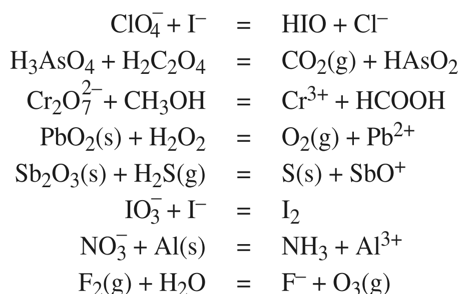
b. Montrer, en utilisant les nombres d'oxydation, qu'il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction.

c. Le sodium formé peut, en milieu humide, réagir avec l'eau pour donner du dihydrogène et de l'hydroxyde de sodium. Écrire l'équation de cette réaction. S'agit-il d'une réaction d'oxydoréduction ?

SOS : *Pour l'élément azote, calculer séparément son nombre d'oxydation dans* NH_4^+ *et dans* NO_3^-.

6 Réactions rédox en milieu acide

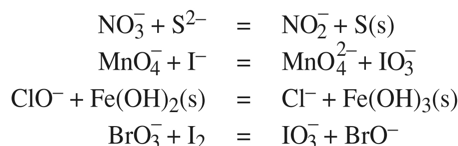
Équilibrer les équations suivantes en milieu acide :



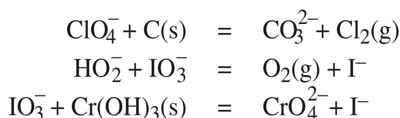
$$ClO_4^- + I^- = HIO + Cl^-$$
$$H_3AsO_4 + H_2C_2O_4 = CO_2(g) + HAsO_2$$
$$Cr_2O_7^{2-} + CH_3OH = Cr^{3+} + HCOOH$$
$$PbO_2(s) + H_2O_2 = O_2(g) + Pb^{2+}$$
$$Sb_2O_3(s) + H_2S(g) = S(s) + SbO^+$$
$$IO_3^- + I^- = I_2$$
$$NO_3^- + Al(s) = NH_3 + Al^{3+}$$
$$F_2(g) + H_2O = F^- + O_3(g)$$

7 Réactions rédox en milieu basique

Équilibrer les équations suivantes en milieu basique :



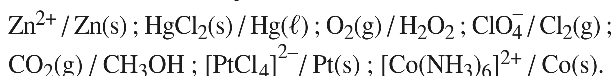
$$NO_3^- + S^{2-} = NO_2^- + S(s)$$
$$MnO_4^- + I^- = MnO_4^{2-} + IO_3^-$$
$$ClO^- + Fe(OH)_2(s) = Cl^- + Fe(OH)_3(s)$$
$$BrO_3^- + I_2 = IO_3^- + BrO^-$$



$$ClO_4^- + C(s) = CO_3^{2-} + Cl_2(g)$$
$$HO_2^- + IO_3^- = O_2(g) + I^-$$
$$IO_3^- + Cr(OH)_3(s) = CrO_4^{2-} + I^-$$

8 Relation de Nernst

1 • Écrire les demi-équations électroniques pour les couples suivants en solution aqueuse :



$Zn^{2+} / Zn(s)$; $HgCl_2(s) / Hg(\ell)$; $O_2(g) / H_2O_2$; $ClO_4^- / Cl_2(g)$; $CO_2(g) / CH_3OH$; $[PtCl_4]^{2-} / Pt(s)$; $[Co(NH_3)_6]^{2+} / Co(s)$.

2 • En déduire les relations de Nernst correspondantes.

9 Potentiel d'électrode

Déterminer le potentiel que prend, par rapport à une électrode standard à hydrogène, une électrode :

a. d'argent dans une solution de nitrate d'argent à $0{,}10\ mol.L^{-1}$;

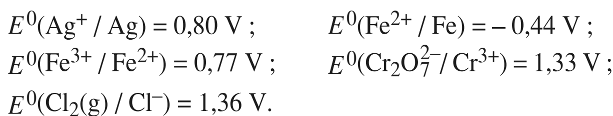
b. de fer dans une solution de sulfate de fer (II) à $0{,}010\ mol.L^{-1}$;

c. de platine dans une solution contenant du sulfate de fer (II) à $0{,}10\ mol.L^{-1}$ et du chlorure de fer (III) à $0{,}50\ mol.L^{-1}$;

d. de platine dans une solution contenant du dichromate de potassium à $1{,}0 . 10^{-2}\ mol.L^{-1}$ et du sulfate de chrome (III) à $0{,}20\ mol.L^{-1}$, la solution ayant un pH égal à 2,0 ;

e. de platine platiné dans une solution d'acide chlorhydrique à $0{,}020\ mol.L^{-1}$ dans laquelle barbote du dichlore sous une pression de 0,50 bar.

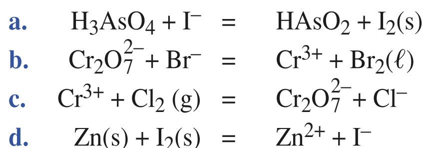
Données :



$E^0(Ag^+ / Ag) = 0{,}80$ V ; $E^0(Fe^{2+} / Fe) = -0{,}44$ V ;
$E^0(Fe^{3+} / Fe^{2+}) = 0{,}77$ V ; $E^0(Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}) = 1{,}33$ V ;
$E^0(Cl_2(g) / Cl^-) = 1{,}36$ V.

10 Constantes d'équilibres

1 • Équilibrer en milieu acide les équations suivantes :



a. $H_3AsO_4 + I^- = HAsO_2 + I_2(s)$

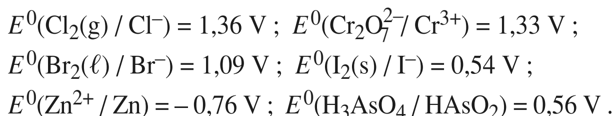
b. $Cr_2O_7^{2-} + Br^- = Cr^{3+} + Br_2(\ell)$

c. $Cr^{3+} + Cl_2(g) = Cr_2O_7^{2-} + Cl^-$

d. $Zn(s) + I_2(s) = Zn^{2+} + I^-$

2 • Déterminer leurs constantes d'équilibre.

Données :



$E^0(Cl_2(g) / Cl^-) = 1{,}36$ V ; $E^0(Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}) = 1{,}33$ V ;
$E^0(Br_2(\ell) / Br^-) = 1{,}09$ V ; $E^0(I_2(s) / I^-) = 0{,}54$ V ;
$E^0(Zn^{2+} / Zn) = -0{,}76$ V ; $E^0(H_3AsO_4 / HAsO_2) = 0{,}56$ V .

11 Domaines de prédominance

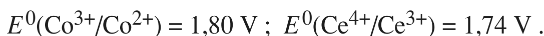
1 • Tracer le diagramme de prédominance des espèces des couples Co^{3+} / Co^{2+} et Ce^{4+} / Ce^{3+}.
En déduire l'équation de la réaction entre ces deux couples dont la constante thermodynamique est supérieure à 1. Calculer la valeur de cette constante.

2 • On mélange un volume $V_1 = 25{,}0$ mL de solution de sulfate de cérium (III) à $C_1 = 0{,}200\ mol.L^{-1}$ et un volume $V_2 = 25{,}0$ mL de solution de sulfate de cobalt (III) à $C_2 = 0{,}400\ mol.L^{-1}$.

a. Déterminer la composition finale de la solution.

b. En déduire le potentiel final de chacun des couples.

Données :



$E^0(Co^{3+}/Co^{2+}) = 1{,}80$ V ; $E^0(Ce^{4+}/Ce^{3+}) = 1{,}74$ V .

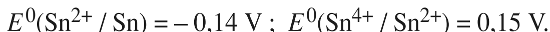
12 L'étain et ses ions

On agite de l'étain métal en excès dans une solution de chlorure d'étain (IV) à $0{,}10\ mol.L^{-1}$.

1 • Décrire les phénomènes observés. **SOS**

2 • Déterminer la composition finale de la solution et le potentiel des couples redox en équilibre.

Données :



$E^0(Sn^{2+} / Sn) = -0{,}14$ V ; $E^0(Sn^{4+} / Sn^{2+}) = 0{,}15$ V.

SOS : *À l'aide des valeurs de E^0 proposées, prévoir la réaction spontanée possible.*

13 Réaction d'oxydoréduction

À une solution de chlorure de cadmium à $1{,}0 . 10^{-2}\ mol.L^{-1}$, on ajoute du fer en poudre en excès.

1 • Écrire l'équation de la réaction qui se produit. Déterminer sa constante d'équilibre.

2 • Déterminer la composition de la solution à l'équilibre et le potentiel des couples redox en équilibre.

Données :



$E^0(Fe^{2+} / Fe) = -0{,}44$ V ; $E^0(Cd^{2+} / Cd) = -0{,}40$ V.

14 Oxydation du zinc

Dans 50,0 mL de solution de sulfate de cuivre à $0{,}25\ mol.L^{-1}$, on agite une masse *m* de zinc.

1 • Décrire les phénomènes observés.

2 • Déterminer la composition de la solution et le potentiel des couples redox en équilibre si la masse *m* de zinc introduit est :

a. $m = 1{,}00$ g ; **b.** $m = 0{,}50$ g. **SOS**

Données :

$E^0(Zn^{2+} / Zn) = -0{,}76$ V ; $E^0(Cu^{2+} / Cu) = 0{,}34$ V.

SOS : *L'oxydant et le réducteur dovient être tous les deux présents pour définir leur potentiel.*

15 Calculs de potentiel standard

1 • Déterminer le potentiel standard du couple BrO_3^- / Br^- connaissant celui des couples :



2 • Déterminer le potentiel standard du couple NO_3^- / HNO_2 connaissant celui des couples :



Données :

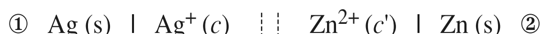
$E^0(BrO_3^- / Br_2(\ell)) = 1{,}52$ V et $E^0(Br_2(\ell) / Br^-) = 1{,}09$ V ;

$E^0(NO_3^- / NO(g)) = 0{,}96$ V et $E^0(HNO_2 / NO(g)) = 0{,}98$ V.

SOS : *Écrire les demi-équations électroniques en déduire la combinaison qui les lie et conclure.*

16 Pile zinc-argent

On considère la pile schématisée par :



avec $c = 0{,}18$ mol.L^{-1} et $c' = 0{,}30$ mol.L^{-1}, les deux compartiments ayant le même volume.

1 • Déterminer le potentiel d'électrode de chacune des électrodes ; en déduire la polarité de la pile et l'équation de sa réaction de fonctionnement.

2 • Déterminer la composition de la pile lorsqu'elle ne débite plus.

Données :

$E^0(Zn^{2+} / Zn) = -0{,}76$ V ; $E^0(Ag^+ / Ag) = 0{,}80$ V.

17 L'indium et ses ions

1 • Déterminer la valeur du potentiel standard $E^0(In^{3+} / In)$.

2 • Montrer que l'ion In^+ n'est pas stable ; calculer la constante de sa réaction de dismutation.

Données :

$E^0(In^{3+} / In^+) = -0{,}44$ V ; $E^0(In^+ / In) = -0{,}14$ V.

Utilisation des acquis

18 Nombres d'oxydation non entiers !

1 • a. Calculer le nombre d'oxydation du fer dans la wüstite FeO, puis dans l'hématite Fe_2O_3.

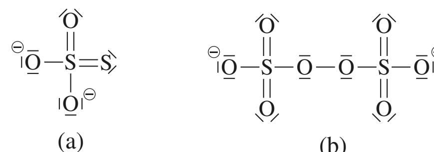
b. Calculer le nombre d'oxydation du fer dans la magnétite Fe_3O_4.

Comment interpréter la valeur trouvée sachant qu'un nombre d'oxydation est nécessairement entier. **SOS**

2 • a. Calculer le nombre d'oxydation du soufre dans l'ion sulfate SO_4^{2-} et dans l'ion sulfite SO_3^{2-}.

b. Calculer le nombre d'oxydation du soufre dans les ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ et peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$.

c. Sachant que les formules de Lewis des ions thiosulfate (a) et peroxodisulfate (b) peuvent être :



(a) (b)

que penser des valeurs trouvées au **2) b)** ?

3 • a. Calculer le nombre d'oxydation du soufre dans l'ion tétrathionate $S_4O_6^{2-}$; interpréter la valeur trouvée.

b. Sachant qu'en réalité, dans cet ion, les atomes de soufre sont deux à deux identiques et que deux ont un n.o. = 0 et deux un n.o. = + V, proposer une structure de Lewis justifiant ces valeurs. **SOS**

SOS :

1 • b. *Comparer les formules de la wüstite, de l'hématite et de la magnétite.*

3 • b. *Procéder par analogie avec les espèces étudiées au* **2)**.

19 *Composés du manganèse

1 • Déterminer la valeur du potentiel standard :



2 • On mélange 10,0 mL de solution de sulfate de manganèse et 10,0 mL de solution de permanganate de potassium toutes deux à 0,100 mol.L^{-1}.

Déterminer la composition finale de la solution obtenue et la masse de solide formé à pH = 0 .

Données :

$E^0(MnO_4^- / MnO_2) = 1{,}70$ V ; $E^0(MnO_2 / Mn^{2+}) = 1{,}23$ V.

Exercices

20 Dismutation de l'eau oxygénée

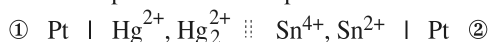
1 • Déterminer la valeur du potentiel standard $E°(H_2O_2 / H_2O)$.

2 • Le peroxyde d'hydrogène est-il stable en solution ? Si non, écrire l'équation de sa dismutation et calculer sa constante d'équilibre. Commenter le résultat obtenu.

Données :
$E^0(O_2 / H_2O_2) = 0{,}68$ V ; $E^0(O_2 / H_2O) = 1{,}23$ V.

21 Pile étain-mercure

On considère la pile schématisée par :


① Pt | Hg^{2+}, Hg_2^{2+} ⁞ Sn^{4+}, Sn^{2+} | Pt ②

avec $[Hg^{2+}]_0 = 1{,}0$ mol . L^{-1} ; $[Hg_2^{2+}]_0 = 1{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol . L^{-1} ; $[Sn^{4+}]_0 = 1{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol . L^{-1} ; $[Sn^{2+}]_0 = 1{,}0$ mol . L^{-1}.

Les solutions des deux compartiments ont le même volume $V = 50{,}0$ mL.

1 • Déterminer le potentiel initial de chacune des électrodes ; en déduire la polarité de la pile et l'équation de sa réaction de fonctionnement.

2 • Déterminer la composition de la pile lorsqu'elle ne débite plus et la quantité d'électricité qui a traversé le circuit.

Données :
$E^0(Hg^{2+} / Hg_2^{2+}) = 0{,}91$ V ; $E^0(Sn^{4+} / Sn^{2+}) = 0{,}15$ V.

22 Pile Daniell et complexes

On réalise une pile Daniell avec :

$$[Cu^{2+}] = [Zn^{2+}] = 1{,}0 \cdot 10^{-2} \text{ mol . L}^{-1}$$

1 • Déterminer la f.é.m. de cette pile ; écrire l'équation de sa réaction de fonctionnement.

2 • Dans chaque compartiment, on ajoute sans dilution une quantité d'ammoniac telle qu'après addition :

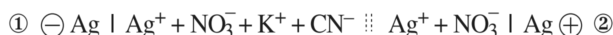
$$[NH_3] = 1{,}0 \text{ mol . L}^{-1}$$

Déterminer la f.é.m. de la pile alors réalisée ; écrire l'équation de sa réaction de fonctionnement.

Données :
$E^0(Zn^{2+} / Zn) = -0{,}76$ V ; $E^0(Cu^{2+} / Cu) = 0{,}34$ V.
$\log \beta_4([Cu(NH_3)_4]^{2+}) = 12$; $\log \beta_4([Zn(NH_3)_4]^{2+}) = 8{,}7$.

23 *Détermination d'une constante de complexation

Soit la pile :


① ⊖ Ag | $Ag^+ + NO_3^- + K^+ + CN^-$ ⁞ $Ag^+ + NO_3^-$ | Ag ⊕ ②

Dans le compartiment de gauche, les concentrations apportées sont :

$[Ag^+] = 4{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol . L^{-1} ; $[CN^-] = 4{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol . L^{-1}

et dans celui de droite :

$$[Ag^+] = 4{,}0 \cdot 10^{-2} \text{ mol . L}^{-1}$$

La f.é.m. de cette pile vaut 1,08 V ; en déduire la constante globale de formation du complexe $[Ag(CN)_2]^-$.

24 Potentiel d'oxydoréduction et précipitation

Déterminer les potentiels redox standard des couples suivants :


AgI / Ag^+ ; $PbSO_4 / Pb$; $[FeY]^{2-} / Fe$; $[HgI_4]^{2-} / Hg$

Données :
$E^0(Ag^+ / Ag(s)) = 0{,}80$ V ; $E^0(Pb^{2+} / Pb(s)) = -0{,}13$ V ;
$E^0(Fe^{2+} / Fe(s)) = -0{,}44$ V ; $E^0(Hg^{2+} / Hg(\ell)) = 0{,}85$ V.
$pK_s(AgI) = 15{,}3$; $pK_s(PbSO_4) = 7{,}8$;
$\log \beta([FeY]^{2-}) = 14{,}2$; $\log \beta_4([HgI_4]^{2-}) = 30{,}3$;
(Y^{4-} représente l'ion éthylènediaminetétraacétate : E.D.T.A.)

Exercices en relation avec les travaux pratiques

25 Titrage des ions fer (II) par les ions permanganate

On réalise le titrage d'un volume $V_1 = 20{,}0$ mL d'une solution de sulfate de fer (II) de concentration C_1 par une solution de permanganate de potassium, $K^+ + MnO_4^-$, de concentration $C_2 = 2{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol . L^{-1}. Le milieu est acidifié avec une solution concentrée d'acide sulfurique. Le titrage est suivi par potentiométrie en utilisant une électrode au calomel et une électrode de platine. La force électromotrice de la pile ainsi réalisée, soit $\mathcal{E} = E_{platine} - E_{réf}$, est relevée après chaque ajout de réactif titrant. Le tableau page suivante donne $\mathcal{E} = f(V_2)$.

1 • Écrire l'équation de la réaction de titrage et calculer sa constante.

2 • Tracer le graphe $E_{platine} = f(V_2)$; en déduire l'abscisse du point équivalent E, puis la concentration C_1 de la solution de sulfate de fer (II).

3 • À l'aide du graphe, retrouver les valeurs de $E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+})$ et de $E^0(MnO_4^- / Mn^{2+})$; commenter les valeurs trouvées.

4 • Déterminer par le calcul la valeur théorique du potentiel $E_{platine}$ à l'équivalence, on prendra pH = 0.

V_2 (mL)	1	2	3	4	5	6	7
$\mathcal{E}$ (mV)	373	394	407	418	427	435	446
V_2 (mL)	7,5	8	8,5	9	9,5	10	10,5
$\mathcal{E}$ (mV)	452	458	466	475	486	511	992
V_2 (mL)	11	11,5	12	12,5	13	14	15
$\mathcal{E}$ (mV)	1 035	1 066	1 097	1 127	1 142	1 159	1 167
V_2 (mL)	16	17	18	19	20	21	22
$\mathcal{E}$ (mV)	1 175	1 179	1 183	1 186	1 188	1 190	1 192

5 • Aurait-on pu acidifier la solution avec de l'acide nitrique, $H_3O^+ + NO_3^-$? avec de l'acide chlorhydrique, $H_3O^+ + Cl^-$? **SOS**

6 • Pourquoi, lors d'un tel titrage, la solution de permanganate de potassium doit-elle être nécessairement placée dans la burette et non dans le bécher ? **SOS**

Données :

$E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77$ V ; $E^0(MnO_4^- / Mn^{2+}) = 1,51$ V ;

$E^0(Cl_2(g) /Cl^-) = 1,36$ V ; $E^0(MnO_2 / Mn^{2+}) = 1,23$ V ;

$E^0(NO_3^- / NO(g)) = 0,96$ V ; $E_{réf} = 0,245$ V.

SOS : 5) *et* **6)** *Utiliser les valeurs de potentiel redox standard fournies et chercher d'éventuelles réactions parasites.*

26 **Titrage des ions fer (II) par les ions dichromate

À $V = 20,0$ mL de solution de sulfate de fer (II) de concentration C, on ajoute progressivement une solution acidifiée de dichromate de potassium de concentration $C' = 4,0 \,.\, 10^{-2}$ mol.L^{-1}. L'équivalence est obtenue après addition d'un volume de solution oxydante égal à $V'_E = 12,0$ mL.

1 • Écrire l'équation de la réaction de titrage. Calculer sa constante d'équilibre ; conclure.

2 • Déterminer la concentration de la solution de fer (II).

3 • Soit E, le potentiel, par rapport à une électrode standard à hydrogène, d'une électrode de platine plongeant dans la solution lors du titrage. Exprimer $E = f(V')$, où V' est le volume, exprimé en mL, de solution de dichromate de potassium ajoutée à pH = 0 :

a. pour $0 < V'$ (mL) < 12 ; **b.** pour $12 < V'$ (mL) < 25.

4 • Calculer E pour $V' = 12,0$ mL. Tracer l'allure de $E = f(V')$.

Données :

$E^0(Fe^{3+} / Fe^{2+}) = 0,77$ V ; $E^0(Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}) = 1,33$ V.

27 *Titrage du diiode

On réalise la pile suivante :

① Pt | $HCrO_4^-$ + Cr^{3+} ⁞ I_2(aq) + I^- | Pt ②

c. apportées

(mol.L^{-1}) $1,0 \,.\, 10^{-3}$ $1,0 \,.\, 10^{-2}$ $1,0 \,.\, 10^{-1}$ $1,0 \,.\, 10^{-3}$

Le volume de solution dans chaque compartiment est de 10,0 mL ; $pH_1 = 2,0$; $pH_2 = 1,0$.

1 • Déterminer la polarité et la f.é.m. de cette pile.

2 • En déduire l'équation de sa réaction de fonctionnement.

3 • Au compartiment de droite, on ajoute un volume V d'une solution de thiosulfate de sodium à 0,10 mol.L^{-1} tout en agitant.

a. Écrire l'équation de la réaction qui se produit alors ; est-elle quantitative ?

b. Déterminer la f.é.m. $\mathcal{E}$ de la pile pour $V = 5$ mL ; 20 mL ; 30 mL ; tracer l'allure de la courbe $\mathcal{E} = f(V)$.

Données :

$E^0(HCrO_4^- / Cr^{3+}) = 1,38$ V ; $E^0(I_2(aq) / I^-) = 0,62$ V ;

$E^0(S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}) = 0,09$ V .

28 Titrage d'un mélange d'halogénures

Un volume $V = 50,0$ mL d'une solution S a été préparé en dissolvant une masse m_1 d'iodure de potassium, $K^+ + I^-$, et une masse m_2 de chlorure de potassium, $K^+ + Cl^-$.

Dans un bécher, on introduit un volume $V_0 = 2,0$ mL de solution S, 10 mL de solution d'acide nitrique à 0,1 mol.L^{-1} et 10 mL d'eau distillée. Pour déterminer les valeurs de m_1 et m_2, on dose cette solution avec une solution de nitrate d'argent de concentration $C_2 = 5,0 \,.\, 10^{-2}$ mol.L^{-1}. Un test préliminaire montre que l'iodure d'argent est moins soluble que le chlorure d'argent.

On plonge dans cette solution une électrode d'argent et une électrode au calomel munie d'un doigt de protection terminé par une paroi poreuse et rempli d'une solution de nitrate d'ammonium, $NH_4^+ + NO_3^-$.

La force électromotrice de la pile ainsi réalisée, soit :

$$\mathcal{E} = E_{argent} - E_{réf}$$

est relevée après chaque ajout de réactif titrant. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau en données.

1 • Proposer un test simple permettant de vérifier que l'iodure d'argent jaunâtre est moins soluble que le chlorure d'argent blanc.

2 • Revoir dans le cours (*doc.* 20) le schéma d'une électrode au calomel ; en déduire l'intérêt du doigt rempli d'une solution de nitrate d'ammonium.

3 • Tracer le graphe $E_{argent} = f(V_2)$.

4 • Déduire de ce tracé :

a. les volumes équivalents de ce titrage ;

b. les concentrations de la solution S en ions iodure et chlorure ;

c. les masses m_1 et m_2.

5 • À l'aide de points judicieusement choisis, déterminer les produits de solubilité de l'iodure d'argent et du chlorure d'argent. **SOS**

Données :

$E^0(Ag^+/Ag) = 800$ mV ; $E_{réf} = 245$ mV.

Tableau de résultats du titrage :

V_2 (mL)	0	0,3	0,6	0,9	1,2
$\mathcal{E}$ (mV)	– 281	– 278	– 275	– 273	– 270
V_2 (mL)	1,5	1,8	2,1	2,7	3,0
$\mathcal{E}$ (mV)	– 266	– 263	– 259	– 249	– 243
V_2 (mL)	3,3	3,6	3,9	4,2	4,5
$\mathcal{E}$ (mV)	– 235	– 223	– 203	53	100
V_2 (mL)	4,8	5,1	5,4	5,7	6,0
$\mathcal{E}$ (mV)	105	109	112	115	118
V_2 (mL)	6,3	6,6	6,9	7,2	7,5
$\mathcal{E}$ (mV)	122	125	130	136	142
V_2 (mL)	7,8	8,1	8,4	8,7	9,0
$\mathcal{E}$ (mV)	152	168	218	328	348
V_2 (mL)	9,3	9,6	9,9	10,2	10,5
$\mathcal{E}$ (mV)	359	367	375	383	391

SOS : *À l'aide de la valeur de* E_{argent} *, calculer* $[Ag^+]$ *en ces points. Déterminer ensuite, en ces points, la concentration de l'ion halogénure à partir des valeurs trouvées au* **4) b)** *et en tenant compte de la dilution.*

29 **Titrage potentiométrique d'une solution de cyanure

Une solution concentrée de nitrate d'argent est progressivement ajoutée à un volume $V = 100$ mL d'une solution de cyanure de potassium à 0,10 mol.L^{-1}. On néglige la dilution.

Soit E, le potentiel, par rapport à une électrode standard à hydrogène, d'une électrode d'argent plongeant dans la solution lors du titrage.

1 • Écrire les équations des deux réactions qui se produisent successivement. **SOS**

2 • Le graphe $E = f(n)$, où n est la quantité d'ions Ag^+ introduite, présente deux variations brusques.
Déterminer les valeurs de n correspondantes, soit n_1 et n_2 avec $n_1 < n_2$.

3 • Établir les relations $E = f(n)$:

a. pour $0 < n < n_1$;

b. pour $n_1 < n < n_2$;

c. pour $n > n_2$.

4 • Calculer E pour $n = n_1$ et $n = n_2$.
Tracer l'allure de $E = f(n)$.

Données :

$E^0(Ag^+ / Ag) = 0,80$ V ;
$pK_s(AgCN) = 15,9$; $\log \beta_2([Ag(CN)_2]^-) = 20,7$.

SOS : *Dans la première partie du titrage les ions cyanure sont en excès, l'ion* Ag^+ *étant le réactif limitant.*

30 **Titrage d'une solution d'eau oxygénée

On étudie le titrage d'un volume $V_0 = 100,0$ mL d'une solution d'eau oxygénée à $c_0 = 9,0 . 10^{-3}$ mol.L^{-1} par une solution de permanganate de potassium à $C = 0,10$ mol.L^{-1}. La pression de l'air est égale à 1,0 bar et le pH est maintenu égal à 0.

Soit E, le potentiel, mesuré par rapport à une électrode standard à hydrogène, d'une électrode de platine platiné plongeant dans la solution lors du titrage.

1 • Écrire l'équation de la réaction de titrage ? Est-elle quantitative ?

2 • Déterminer le volume $V = V_E$ de solution de permanganate de potassium versée à l'équivalence.

3 • Établir les relations $E = f(V)$:

a. pour $0 < V < V_E$;

b. pour $V > V_E$;

4 • Calculer E pour $V = V_E$. Tracer l'allure de $E = f(V)$.

Données :

$E^0(MnO_4^- / Mn^{2+}) = 1,51$ V ; $E^0(O_2(g) / H_2O_2) = 0,68$ V.

L'air est constitué, en volume, de 4/5 de diazote et 1/5 de dioxygène.

Chapitre 1

1 **1)** Quatre niveaux d'énergie ($4s$, $4p$, $4d$, $4f$).

2) $4p$: (4, 1, 0), (4, 1, 1), (4, 1, – 1).
$4d$: (4, 2, – 2), (4, 2, – 1), (4, 2, 0), (4, 2, + 1), (4, 2, 2).
$4f$: (4, 3, – 3), (4, 3, – 2), (4, 3, – 1), (4, 3, 0), (4, 3, 1), (4, 3, 2), (4, 3, 3).

2 **1)** $(2, 1, 2, -\frac{1}{2})$ $m_\ell > \ell$; $(2, 2, 2, \frac{1}{2})$ $\ell = n$;

$(3, -1, 1, -\frac{1}{2})$ $\ell < 0$; $(4, 2, 2, 1)$ $m_s = 1$;

$(7, 3, -2, 0)$ $m_s = 0$;

2) (5, 0, 0) : $5s$; (4, 1, – 1) : $4p$; (5, 2, 2) : $5d$; (8, 1, – 1) : $8p$; (8, 4, 0) : $8g$.

3) $(5, 3, \pm 3, \pm\frac{1}{2})$, $(5, 3, \pm 2, \pm\frac{1}{2})$, $(5, 3, \pm 1, \pm\frac{1}{2})$,

$(5, 3, 0, \pm\frac{1}{2})$.

3 **1)** Ion H^+ avec son électron à l'infini et sans vitesse.

2) $\lambda_{n2} = \dfrac{hc}{E_n - E_2}$; $\lambda_{32} = 658$ nm ; $\lambda_{42} = 487$ nm ;

$\lambda_{52} = 435$ nm ; $\lambda_{62} = 411$ nm.

3) $\lambda_{lim} = -\dfrac{hc}{E_2} = 365$ nm U.V.

4 I.R.

$\lambda_{lim} = -\dfrac{hc}{E_n}$, $n = 3$.

5 **1)** 1.

2) U.V.

3) $E = 8{,}72 \cdot 10^{-18}$ J = 54,5 eV.

4) $\dfrac{E_{He}}{E_H} = 4{,}01 \approx 4 = 2^2 = Z^2$.

6 **1)** $1s^22s^22p^5$.

2) $1s^22s^22p^43s^1$. Pour obtenir cette structure à partir de l'état fondamental, il faut qu'un électron passe de la sous-couche $2p$ à la sous-couche $3s$; il faut pour cela fournir de l'énergie à l'atome.

7 **1)** b).

2) c) avec deux électrons célibataires à spins parallèles.

3) a). **4)** c) ; a) ; d).

8 **1)** c)

2) b)

3) a)

9 **1) a)** $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^4$

b) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^65s^24d^{10}5p^66s^24f^{14}5d^7$

c) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^65s^24d^{10}5p^66s^24f^{14}5d^{10}6p^67s^25f^{12}$

2) a) ↑↓ ↑ ↑ $4p$

b) ↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑ $5d$

c) ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑

3) a, b, c

10 **1) a)** $1s^22s^22p^63s^23p^64s^2$

b) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^65s^24d^1$

c) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^65s^24d^{10}5p^66s^24f^4$

d) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^65s^24d^{10}5p^66s^24f^{14}5d^{10}6p^67s^2$

2) a) $[Ar]4s^2$

b) $[Kr]4d^15s^2$

c) $[Xe]4f^46s^2$

d) $[Rn]7s^2$

3) a) $2e^-$ (4s) ; **b)** $3e^-$ ($4d$ et $5s$) ; **c)** $6e^-$ ($4f$ et $6s$) ; **d)** $2e^-$ ($7s$).

11 **1) a)** $1s^22s^22p^6$

b) $1s^22s^22p^63s^23p^6$

c) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^4$

2) a) $1s^22s^22p^6$

b) $1s^22s^22p^63s^23p^63d^8$

c) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^65s^24d^{10}5p^65f^5$

12 **1) a)** $1s^22s^22p^63s^23p^2$

b) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^5$

c) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^65s^1$

d) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^65s^24d^{10}5p^66s^24f^{14}5d^{10}$

2) a) 3[e] période, 14[e] colonne

b) 4[e] période, 7[e] colonne

c) 5[e] période, 1[re] colonne

d) 6[e] période, 12[e] colonne

13 **1)** $[Ne]3s^23p^4$

2) $[Ar]3d^74s^2$

3) $[Kr]4d^{10}5s^25p^3$

14 **1)** 18[e] colonne

2) $[Rn]5f^{14}6d^{10}7s^27p^6$

15 **1)** Éléments de colonne **2**

⇒ ions M^{2+} isoélectroniques des gaz nobles.

2) Arrachement des électrons $4s$ (niveau énergétique presque constant).

3) $E = \sum_{j=1}^{3} E_{ij} = 86{,}19$ eV $= 1{,}38 \cdot 10^{-17}$ J.

4) a) C (même période) ; **b)** N(même colonne) ;
c) F (état $2p^5$ au lieu $3s^1$) ; **d)** Al^+ (2[e] énergie d'ionisation) ;
e) K^+ (isoélectronique de Ar) ;
f) N (état $2p^3$ plus stable que $2p^4$).

16 Dans une période, les électrons de valence sont de plus en plus liés au noyau lorsque Z croît. Le minimum correspond à l'alcalin sodium (l'ion obtenu lors de l'ionisation est isoélectronique d'un gaz noble) et le maximum à l'halogène chlore.

• E_{i_1} (Al) < E_{i_1} (Mg) : l'électron arraché est un électron $3p$ pour l'aluminium et un électron $3s$ pour le magnésium.

• E_{i_1} (S) < E_{i_1} (P) : la stabilisation particulière due à la sous-couche $3p$ à demi-remplie est perdue lors de l'ionisation de P et gagnée lors de celle de S.

17 **1)** 4[e] période et 2[e] colonne : $Z = 20$.

$1s^22s^22p^63s^23p^64s^2$ Ca^{2+}

2) Configurations électroniques : $[GN]ns^2$. L'électron ns arraché est de moins en moins lié au noyau lorsque n augmente.

18 **1)** Croissance de l'affinité en passant de la colonne **16** à la **17**.

2) Be = $[H_2]$ $2s^2$; Mg = [Ne] $3s^2$; Zn = [Ar] $3d^{10}4s^2$.

⇒ fixation d'un électron dans la couche np vide ⇒ $E_{att\ 1} \geqslant 0$.

3) Colonne **13** = np^1 ; colonne **17** = np^5.

⇒ la fixation d'un électron conduit à une structure de gaz noble.

4) a) F (même période) ; **b)** F (état $2p^5$ au lieu de $3s^1$) ; **c)** O (énergie 2[e] attachement positive) ; **d)** Na (couche pleine pour Ne) ; **e)** Na (sous-couche $2s$ pleine pour Mg).

19 **1)** $\chi_M = k_M \left(\dfrac{E_{i_1} + A.E.}{2}\right)$.

2) Avec $k_M = 1{,}00$ eV^{-1},

χ_M (F) = 10,35 > χ_M (Cl) = 8,5
> χ_M (Br) = 7,8 > χ_M (I) = 6,95.

20 **1)** $\dfrac{1}{\lambda} = R\left(\dfrac{1}{2^2} - \dfrac{1}{p^2}\right)$ (1) avec $p = 3$, 4, 5 ou 6

pour les longueurs d'onde les plus élevées.

Régression linéaire :

$$\frac{1}{\lambda} = f\left(\frac{1}{p^2}\right) = \frac{-0{,}010977}{p^2} + 0{,}00277 \ (2)$$

$r = -1$: les résultats expérimentaux suivent donc la loi (1).

Par identification entre (1) et (2) : $R = 0{,}010977$ nm^{-1}.

2) $2n^2$.

3) $H_{(g)} + e^- = H^-_{(g)}$ énergie mise en jeu $E_{att\ 1}$.
A.E. $= -E_{att\ 1} = E(H_{(g)}) - E(H^-_{(g)})$

4) 1[re] colonne : métaux alcalins.

21 **1)** $E_n = E_1 + \dfrac{hc}{\lambda}$; $n = 4$; état dégénéré : $4s$, $4p$, $4d$, $4f$.

2) $\lambda_n = \dfrac{hc}{E_4 - E_n}$.

$\lambda_{41} = 97{,}35$ nm ; $\lambda_{42} = 487$ nm ; $\lambda_{43} = 1{,}88$ µm ; $\lambda_{32} = 658$ nm ; $\lambda_{21} = 122$ nm.

3) $E_i = -E_1 = 13{,}6$ eV.

22 **1)** Cr ($Z = 24$) : $1s^22s^22p^63s^23p^63d^44s^2$.

2) Les énergies des O.A. $4s$ et $3d$ étant très voisines, la règle de Hund doit être appliquée pour trouver l'état fondamental de l'atome de chrome ; six électrons à placer dans six O.A. pratiquement dégénérées occupent chacun une O.A. avec des spins parallèles :

$1s^22s^22p^63s^23p^63d^54s^1$

23 **1)** N : $1s^22s^22p^3$

2) P : [Ne] $3s^23p^3$; $Z(P) = 15$.

3) Voir **1.16**.

24 **1)** Règle de Klechkowski.

2) L'atome d'uranium possède six électrons de valence, qui sont les plus faciles à arracher. U^{6+} est isoélectronique du radon (gaz noble).

3) a) S^{6+} est isoélectronique du néon ; S : [Ne] $3s^2 3p^4$; $Z(S) = 16$.
b) colonne 6 = 4ᵉ colonne du bloc d ; Cr : [Ar] $3d^5 4s^1$, il possède six électrons de valence ; Cr^{6+} est isoélectronique de l'argon.

25 **1)** $1s^2 2s^2 2p^2$

2) $C_{(g)} = C^+_{(g)} + e^-$ $\quad E_{i\,1} > 0$.
$C_{(g)} + e^- = C^-_{(g)}$ $\quad E_{att\,1} < 0$.

3) $\chi_M = k_M \left(\dfrac{E_{in} - E_{att\,1}}{2}\right)$, $k_M = 1{,}00\ \text{eV}^{-1}$.

$\chi_M\,(C) = 6{,}3$; $\dfrac{\chi_M\,(C)}{k} = \chi_p\,(C)$, $k = 2{,}5$.

26 **1) a)** $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$

b) Stabilisation particulière des sous-couches à 1/2 ou totalement remplies.

2) a) Cu^+ : [Ar] $3d^{10}$; Cu^{2+} : [Ar] $3d^9$.
b) Cu^+ possède des sous-couches totalement remplies ; il est donc moins instable que prévu. Cette stabilisation particulière est perdue lors de la seconde ionisation.

27 **1)** $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$

2) Bloc *d* puisque la sous-couche 3*d* n'est pas totalement remplie.

3) Sept électrons de valence : degré d'oxydation de 1 à 7 possibles. Les plus stables : II et VII.

4) M^{2+} : [GN] $3d^x$ (arrachement électrons 4*s*).
Les électrons de valence de M^{2+} sont de plus en plus liés au noyau lorsque Z croît. Le minimum correspond à Sc^{2+}, car l'ion Sc^{3+} obtenu est isoélectrique du gaz noble argon. Irrégularité : entre Mn^{2+} et Fe^{2+} car l'ion Mn^{2+} perd sa stabilisation particulière due à la sous-couche 3*d* à demi-remplies alors que Fe^{2+} l'acquiert en perdant un électron.

28 **1)** O : $1s^2 2s^2 2p^4$; N : $1s^2 2s^2 2p^3$.

2) Voir cours § 5.1.

3) • Li^+ est isoélectronique du gaz noble hélium : il faut fournir une énergie importante pour l'ioniser (et 1*s* arraché et perte de la stabilisation particulière due à la saturation de la sous-couche 1*s*).
• L'électron arraché est un électron 2*s* pour B^+ et un électron 2*p* pour C^+. De plus, lors de l'ionisation, B^+ perd la stabilisation particulière due à la saturation des sous-couches et C^+ la gagne.
• Lors de l'ionisation, O^+ perd la stabilisation particulière due à la demi-occupation de la sous-couche 2*p* alors que F^+ la gagne.

29 **1)** Na : [Ne] $3s^1$: 3ᵉ période et 1ʳᵉ colonne.
Al : [Ne] $3s^2 3p^1$: 3ᵉ période et 13ᵉ colonne.
S : [Ne] $3s^2 3p^4$: 3ᵉ période et 16ᵉ colonne.

2) $2\ Na\ (s) + \frac{1}{2}\ O_2\ (g) = Na_2O\ (s)$

$2\ Al\ (s) + \frac{3}{2}\ O_2\ (g) = Al_2O_3\ (s)$

$S\ (s) + O_2\ (g) = SO_2\ (g)$

3) a) Papier pH.
b) $Na_2O\ (s) + H_2O = 2\ Na^+(aq) + 2\ HO^-(aq)$
$SO_2\ (g) + 2H_2O = HSO_3^-(aq) + H_3O^+(aq)$

4) $Al_2O_3\ (s) + 6\ H_3O^+ = 2\ Al^{3+}(aq) + 9\ H_2O$
$Al_2O_3\ (s) + 2\ HO^-\ (aq) + 3\ H_2O = 2\ Al(OH)_4^-\ (aq)$
Oxyde amphotère : oxyde acide et basique.

Chapitre 2

1 **1)** |Br̄–B–Br̄| non (bore lacunaire) **2)** H–Ō–Ō–H oui **3)** |Cl̄–C(Cl)(Cl)–Cl̄| oui

4) |Ī–Cl̄| oui **5)** H–N̄(H)–Ō–H oui **6)** |Cl̄–Ī(Cl)–Cl̄| non (iode excédentaire)

7) ⌐Al≡N| non (aluminium déficitaire) **8)** |F̄–Xe(F)(F)–F̄| non (xénon excédentaire) **9)** Ō=C(Cl)–Cl̄| oui

2 **1)** SO_3 **a)** : $z_F(S) = +3$; $z_F(O) = -1\ (\times 3)$;
b) : $z_F(S) = 0$; $z_F(O) = 0\ (\times 3)$; formule de Lewis probable.
c) : $z_F(S) = +2$; $z_F(O) = 0\ (\times 1)$ et $-1\ (\times 2)$.

2) SO_3^{2-} **a)** : $z_F(S) = +1$; $z_F(O) = -1\ (\times 3)$;
b) : $z_F(S) = -2$; $z_F(O) = 0\ (\times 3)$;
c) : $z_F(S) = 0$; $z_F(O) = 0\ (\times 1)$ et $-1\ (\times 2)$; formule de Lewis probable.

Dans les trois exemples suivants :
$$z_F(H) = z_F(O) = 0$$
pour la liaison –O–H.

3) HSO_3^- **a)** $z_F(S) = 0$; $z_F(O) = 0$ et -1 ; formule de Lewis probable ; (charge ⊖ sur O) ;
b) $z_F(S) = -1$; $z_F(O) = 0\ (\times 2)$;
c) $z_F(S) = +1$; $z_F(O) = -1\ (\times 2)$.

4) HSO_4^- **a)** $z_F(S) = +2$; $z_F(O) = -1\ (\times 3)$;
b) $z_F(S) = 0$; $z_F(O) = 0\ (\times 2)$ et $-1\ (\times 1)$: formule de Lewis probable ; (charge ⊖ sur O) ;
c) $z_F(S) = -1$; $z_F(O) = 0\ (\times 4)$.

5) H_2SO_4 **a)** $z_F(S) = +2$; $z_F(O) = -1(\times 2)$;
b) $z_F(S) = +1$; $z_F(O) = 0$ et (-1) ;
c) $z_F(S) = 0$; $z_F(O) = 0\ (\times 4)$: formule de Lewis probable.

3 **1)** H–P⊕(H)(H)–H **2)** |Br̄–Ō|⊖ **3)** H–B⊖(H)(H)–H

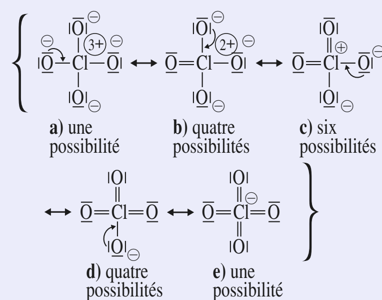
4) |F̄–I⊕(F)(F)–F̄| **5)** ⊖|Ō–Ō|⊖ **6)** |N(H)(H)–N⊕(H)(H)–H

4 **1)** H–Ī| (+δ, –δ) $\chi(I) > \chi(H)$; **p**

2) $\delta = \dfrac{p}{e.d.} = 0{,}057$, soit 5,7 %.

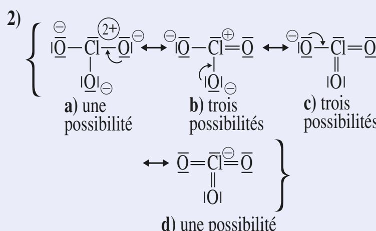
3) δ(HBr) plus élevée puisque l'électronégativité du brome est supérieure à celle de l'iode (Br au-dessus de I dans la 17ᵉ colonne).

5 **1)**



Représentations de Lewis les plus probables : **d)**.

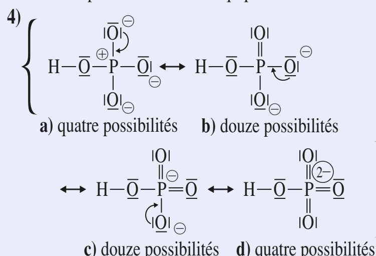
2)



Représentations de Lewis les plus probables : **c)**.

3) {|Ō=N–Ō|⊖ ⟷ ⊖|Ō–N=Ō|} **a)** **b)**
Ces deux représentations sont équiprobables.

4)

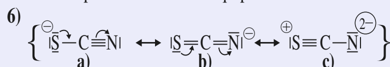


Représentations de Lewis les plus problables : **b)**.

5) {|N≡N⊕–N̄|(2–) ⟷ N̄⊖=N⊕=N̄⊖ ⟷ (2–)|N̄–N⊕≡N|}

Les trois représentations sont équiprobables.

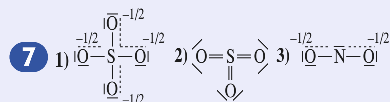
6)



Représentations de Lewis **a)** et **b)** envisageables, **b)** semblant la plus probable (charge négative sur N au lieu de S).

6 **1)** |F̄–S̄–F̄| ; **2)** Ō=C=Ō ; **3)** S̄=S(O⊖)(O⊖)=Ō
Σ|z_F| = 0 Σ|z_F| = 0 charges ⊖ sur O

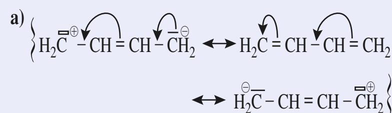
7



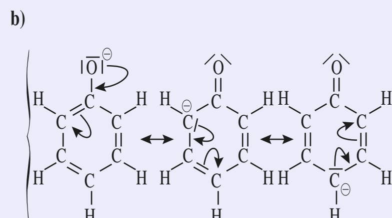
8 Six représentations de Lewis possibles (O et N alternativement en position centrale et associés à leurs voisins par deux doubles liaisons ou un simple et une triple).
Formule de Lewis probable : |N≡N⊕–Ō|⊖

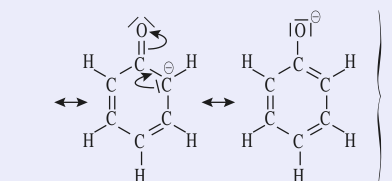
9

a)

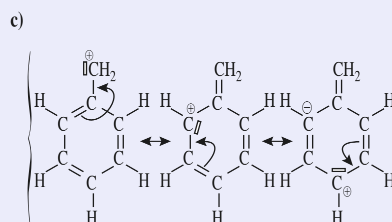


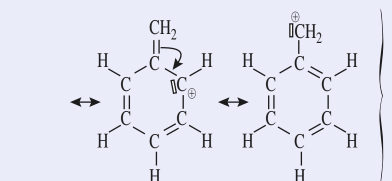
b)





c)





10 $PCl_4^+ : AX_4E_0$ ⇒ structure tétraédrique

⇒ Cl–P–Cl = 109,47°.

V.S.E.P.R.	forme molécule	espèces
AX_2E_0	linéaire	BeF_2 ; CS_2 ;
AX_3E_0	triangulaire	BCl_3 ; GaI_3, NO_3^- ; $COCl_2$
AX_2E_1	coudée	NOBr
AX_4E_0	tétraédrique	BeF_4^{2-} ; CCl_3H
AX_3E_1	pyramidale	PCl_3
AX_2E_2	coudée	NH_2^-
AX_4E_1	tétraédrique irrégulière	SCl_4
AX_3E_2	en T	BrF_3 ; ICl_3
AX_2E_3	linéaire	Cl_3^- ; ICl_2^- ; XeF_2 ; $[IClBr]^-$
AX_5E_1	pyramidale	IF_5
AX_4E_2	carrée	ICl_4^- ; XeF_4

12

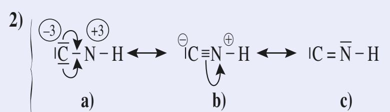
V.S.E.P.R.	forme molécule	
AX_2E_0	linéaire	NO_2^+
AX_3E_0	triangulaire	CO_3^{2-} ; NO_3^-
AX_2E_1	coudée	NO_2^-
AX_4E_0	tétraédrique	ClO_4^- ; PO_4^{3-} ; XeO_4
AX_3E_1	pyramidale	ClO_3^- ; SeO_3^{2-} ; XeO_3
AX_2E_2	coudée	ClO_2^- ; I_3^+
AX_4E_1	tétraédrique	$IF_2O_2^-$; XeF_2O_2

13 **1) a)** H−C≡NI D = 5.

a) AX_2E_0 : linéaire.

c) χ(N) > χ(C) : $\overset{+\delta}{H-C}\equiv\overset{-\delta}{N}I$, $\vec{p}$

2)

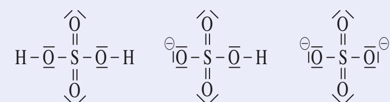


a) Ne sera pas prise en compte.

3) La molécule est linéaire : c'est donc la formule **b)** qui est la plus contributive.

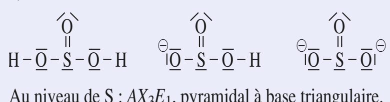
14 **1)** O : $1s^22s^22p^4$; S : [Ne] $3s^23p^4$.

2) $D = 16$



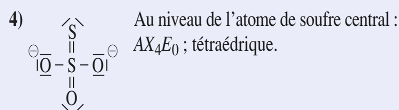
Au niveau de S : AX_4E_0, tétraédique.
Au niveau de O(H) : AX_2E_2, coudée.

3) $D = 13$



Au niveau de S : AX_3E_1, pyramidal à base triangulaire.
Au niveau de O(H) : AX_2E_2, coudée.

4)



Au niveau de l'atome de soufre central : AX_4E_0 ; tétraédrique.

15 **1)** $\lvert\overline{F}-\overline{N}=O\rangle$ $D = 9$

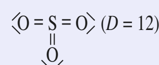
Formulation V.S.E.P.R. : AX_2E_1, coudé.

2) Géométrie coudée pour les trois composées $\lvert\overline{X}-\overline{N}=O\rangle$

χ(F) > χ(Cl) > χ(Br) : le doublet liant l'halogène et l'azote est d'autant plus près de l'halogène que l'halogène est plus électronégatif. Le doublet est alors plus éloigné de l'atome d'azote et est alors moins répulsif : l'angle XNO est plus petit.

16 **1)** O : $1s^22s^22p^4$; S : [Ne] $3s^23p^4$.

2) H − S − H ($D = 4$) ; $\langle O=\overline{S}=O\rangle$ ($D = 9$) ;

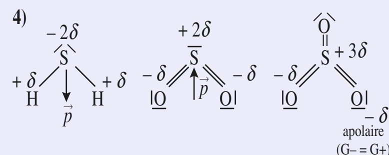


3) H_2S formulation V.S.E.P.R. ; AX_2E_2 : coudée, $\widehat{HSH} \approx 109{,}5$ °.

SO_2 formulation V.S.E.P.R. ; AX_2E_1 : coudée, $\widehat{OSO} \approx 120$ °.

SO_3 formulation V.S.E.P.R. ; AX_3E_0 : triangulaire, $\widehat{OSO} = 120$ °.

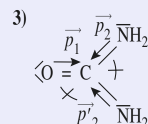
4)



17 **1)** Formulation V.S.E.P.R. : AX_3E_0 ; triangulaire.

2) Oui.

3)



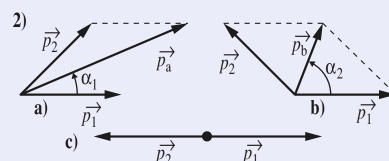
Angles entre les liaisons voisines de 120 °.

$\|\vec{p}_2\| = \|\vec{p'}_2\|$.

Mais $\|\vec{p}_1\| \neq \|\vec{p}_2\|$ puisque les atomes liés à l'atome de carbone sont différents : la molécule est polaire.

18 **1)** D'après la symétrie, caractère non polaire de **c)**, polaire de **a)** et **b)**.

2)

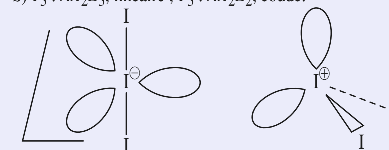


a) $\|\vec{p}_a\| = 2\,p_1 \cos \alpha_1 = p\sqrt{3}$;

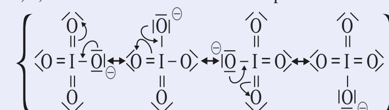
b) $\|\vec{p}_b\| = 2\,p_1 \cos \alpha_2 = p$; **c)** $\|\vec{p}_c\| = 0$.

19 **1) a)** $\lvert\overline{I}-\overline{I}^{\ominus}-\overline{I}\rvert$ ($D = 11$) ; $\lvert\overline{I}-\overline{I}^{\oplus}-\overline{I}\rvert$ ($D = 10$).

b) I_3^- : AX_2E_3, linéaire ; I_3^+ : AX_2E_2, coudé.

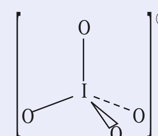


2) a) $D = 16$. Formules mésomères les plus contributives :

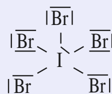


Toutes ces formules contribuent de façon identique à la description de la structure réelle : les liaisons iode-oxygène sont donc toutes identiques et ont la même longueur.

b) Formulation V.S.E.P.R. : AX_4E_0, édifice tétraédrique :



3) a) $D = 21$.



b) FCl_5 ne peut pas exister car l'atome de fluor, élément de la seconde période, ne peut pas être entouré de plus de huit électrons.

$BrCl_5$ peut exister car le brome appartient à la quatrième période.

20

1) Bi : [Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$

cinq électrons de valence

2) $D = 13$ |F̄ – B̄i – F̄| (|F̄|) AX_3E_1 : édifice pyramidal à base triangulaire

$D = 20$ AX_5E_0 : édifice bipyramidal à base triangulaire

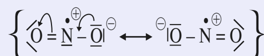
21

1) $D = 5 + 1$ électron célibataire.

|Ṅ = O⟩ la règle de l'octet n'est pas vérifiée par l'atome qui porte l'électron célibataire.

⟨O = N̄ – N̄ = O⟩ Dans le dimère, la règle de l'octet est vérifiée par tous les atomes.

2) $D = 8 + 1$ électron célibataire.



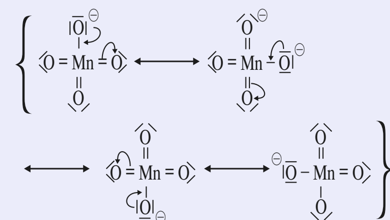
Présence d'un électron célibataire : l'atome qui le porte ne vérifie pas la règle de l'octet.

Dans le dimère, tous les atomes vérifient la règle de l'octet.

22

1) Mn : [Ar] $3d^54s^2$: 7 électrons de valence.

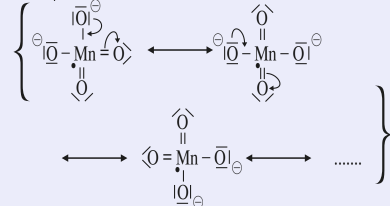
MnO_4^- : $D = 16$



Quatre formules mésomères.

Formulation V.S.E.P.R. : AX_4E_0, édifice tétraédrique.

MnO_4^{2-} : $D = 16 + 1$ e⁻ célibataire.



Six formules mésomères.

Formulation V.S.E.P.R. : AX_4E_1, électron célibataire moins répulsif, édifice pyramidal à base triangulaire

2) Le caractère de double liaison de la liaison MnO est plus important dans l'ion permanganate (3/4) que dans l'ion manganate (1/2) : la liaison MnO est donc plus courte dans l'ion permanganate.

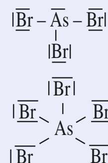
23

1) Oui : $ns^2\ np^3$.

2) Trois liaisons covalentes

3) $D = 13$ |B̄r – Ās – B̄r| (|B̄r|)

$D = 20$

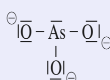


L'azote, élément de la seconde période, en peut pas être entouré de plus de huit électrons ; Br_5N existe alors que Br_5N n'existe pas. PBr_3 et PBr_5 existent, car le phosphore appartient à la troisième période.

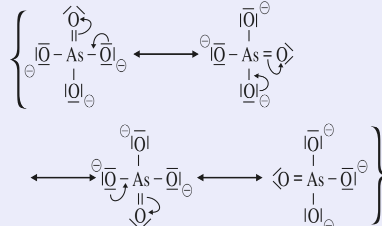
4) • formulation V.S.E.P.R. : AX_3E_1 ; édifice pyramidal à base triangulaire.

• formulation V.S.E.P.R. : AX_5E_0 ; bipyramidal à base triangulaire.

5) $D = 13$



$D = 16$



6) Dans AsO_3^{3-}, les liaisons AsO sont simples.

Dans AsO_4^{3-}, les quatre formules mésomères contribuent de façon identique à la description de la structure réelle : les quatre liaisons As sont donc identiques. Elles possèdent un certain caractère de double liaison (1/4) et sont donc plus courtes que celles de AsO_3^{3-}.

7) AsO_3Na_3 ; $(AsO_3)_2Ca_3$; AsO_3Al vu les charges des cations : Na^+, Ca^{2+}, Al^{3+}.

24

1) ⊖|C≡O|⊕

2) L'électronégativité décrit l'aptitude d'un atome à attirer vers lui le doublet qui le lie à un autre atome.

$\chi(O) > \chi(C)$: la localisation des charges n'est pas en accord avec les électronégativités.

3) $\|\vec{p}\| = \varepsilon\,\|\vec{CO}\| = 4{,}9 \cdot 10^{-31}$ C . m = 0,15 D.

Le debye est une unité adaptée à l'ordre de grandeur des moments dipolaires dans les molécules polaires.

4) $\|\vec{p}_{th}\| = e \cdot \|\vec{CO}\| = 1{,}84 \cdot 10^{-29}$ C . m = 5,6 D.

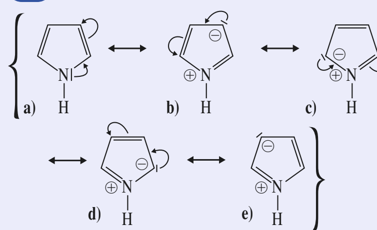
δ : pourcentage ionique de la liaison.

$$\delta : \frac{\|\vec{p}\|}{\|\vec{p}_{th}\|} = 0{,}027 \qquad 2{,}7\ \%.$$

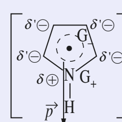
Le pourcentage ionique de la liaison est faible : la contribution de la formule de Lewis du **1.** à la description de la structure réelle est donc faible. Ceci est à mettre en relation avec le fait que le signe des charges formelles n'est pas en accord avec les électronégativités des atomes mis en jeu.

25

1) a)

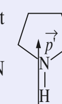


b) Hybride de résonance :



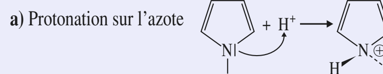
2) Molécule fortement polaire, avec moment dipolaire orienté dans l'axe N–H vers N qui est le barycentre des charges positives.

3) Dans le tétrahydropyrrole, la liaison C–N est polarisée de N vers C ($x_N > x_C$).
Le moment dipolaire $\vec{p}'$ sera donc orienté de N vers le cycle : $\|\vec{p}'\| << \|\vec{p}\|$.

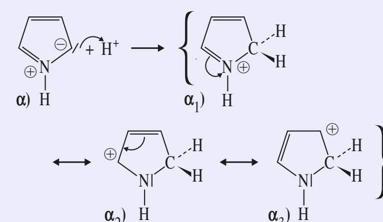


4) La protonation du pyrrole peut se faire, soit sur l'azote (formule de Lewis a)), soit sur les carbone en α de N (formules de Lewis c) ou d)), soit sur les carbone en β (formules de Lewis b) ou e)) .

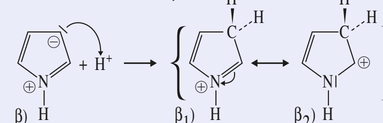
a) Protonation sur l'azote



b) Protonation sur C en α :

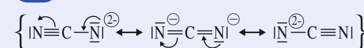


c) Protonation sur C en β :



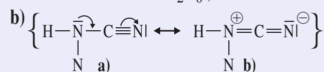
26

1) a)



Formule V.S.E.P.R. : AX_2E_0 ; ion linéaire.

b)



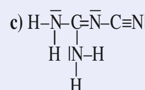
Formule de Lewis la plus probable **a)**

• pour C : formule V.S.E.P.R. AX_2E_0

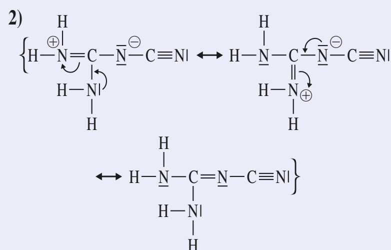
• pour N : formule V.S.E.P.R. AX_3E_1

Tous les atomes (sauf un H) sont dans le même plan.

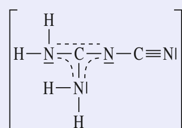
c)



2)

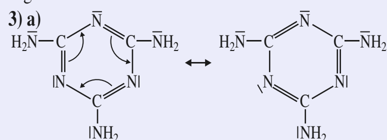


$\Rightarrow$ hybride de résonance



Le carbone associé aux 3 atomes d'azote a une géométrie trigonale : $\widehat{N\!-\!C\!-\!N} \approx 120°$

3) a)



b) • Les C du cycle sont du type $AX_3E_0 \Rightarrow \widehat{N\!-\!C\!-\!N} \approx 120°$.

• Les N du cycle sont du type $AX_2E_1 \Rightarrow \widehat{C\!-\!N\!-\!C} \leqslant 120°$.

• Les N des groupements $-NH_2$ sont du type AX_3E_1.

c) Six électrons associés par résonance π dans le cycle $\Rightarrow$ composé aromatique.

Chapitre 3

1 **1)** Par définition :

$$x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \ldots + n_k} = \frac{n_i}{\sum_k n_k} \text{ ; donc}$$

$$\sum_i x_i = \sum_i \left(\frac{n_i}{n_1 + n_2 + \ldots + n_k}\right) = \frac{1}{\sum_i n_i} \cdot \left(\sum_i n_i\right) = 1$$

En différentiant la relation précédente : $\sum_i dx_i = 0$.

2) Pour la réaction d'équation : $CO + 2\,H_2 = CH_3OH$, un mélange est stœchiométrique si $\frac{n(CO)}{1} = \frac{n(H_2)}{2}$.

Or, le rapport des quantités de matière est égal à celui des fractions molaires. Donc, un mélange est stœchiométrique pour cette réaction si $x(H_2) = 2\,x(CO)$.

a) Mélange équimolaire, mais pas stœchiométrique ;

b) Mélange stœchiométrique, car la présence de méthanol n'intervient pas.

2 **1)** • La pression partielle d'un gaz dans un récipient est la pression qu'il exercerait sur les parois de ce récipient s'il s'y trouvait seul. Si le gaz est décrit par l'équation d'état des gaz parfaits : $p_i = n_i \cdot \frac{R.T}{V}$.

• Dans un mélange idéal de gaz parfaits, la pression totale est la somme des pressions partielles de tous les gaz présents :

$$P = \sum_i p_i = \left(\sum_i n_i\right) \cdot \frac{R.T}{V}.$$

$$\bullet\ \frac{p_i}{P} = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = x_i.$$

2) P = 99,4 bar ; $x(CO_2)$ = 0,956 ; $x(N_2)$ = 0,035 ; $x(Ar)$ = 0,006 ; $x(O_2)$ = 0,003.

$M = \sum_i x_i . M_i$; $\mathbf{M = 43{,}4\ g.mol^{-1}}$.

3 **1)** Par définition de la masse molaire M d'un mélange de masse m : $M = \frac{m}{N}$.

$$M(\text{air}) = \frac{m(N_2) + m(O_2)}{n(N_2) + n(O_2)}$$

$$= \frac{n(N_2).M(N_2) + n(O_2).M(O_2)}{n(N_2) + n(O_2)}$$

$$= x(N_2).M(N_2) + x(O_2).M(O_2).$$

$\mathbf{M(air) = 28{,}8\ g.mol^{-1}}$.

2) $C_3H_8\ (g) + 5\,O_2\ (g) = 3\,CO_2\ (g) + 4\,H_2O\ (g)$

• Dans un mélange stœchiométrique propane-dioxygène, $n(O_2)/5 = n(C_3H_8)$.

Or $\frac{n(O_2)}{n(C_3H_8)} = \frac{x(O_2)}{x(C_3H_8)}$ et $x(O_2) + x(C_3H_8) = 1$;

donc $\mathbf{x(C_3H_8) = 0{,}17}$.

• Dans un mélange stœchiométrique propane-air, on a toujours les relations :

$$\frac{x(O_2)}{x(C_3H_8)} = \frac{n(O_2)}{n(C_3H_8)} = 5 \text{ et } \frac{x(N_2)}{x(O_2)} = \frac{0{,}79}{0{,}21}.$$

De plus : $x(C_3H_8) + x(O_2) + x(N_2) = 1$;

soit $x(C_3H_8)\left(1 + 5 + 5 \cdot \frac{0{,}79}{0{,}21}\right) = 1$.

Donc : $\mathbf{x(C_3H_8) = 0{,}0403}$.

4 **1)** $4\,NH_3\ (g) + 5\,O_2\ (g) = 4\,NO\ (g) + 6\,H_2O\ (g)$

ou $0 = 4\,NO + 6\,H_2O - 4\,NH_3 - 5\,O_2$.

$n(NH_3) = 18 - 4\xi$; $n(O_2) = 20 - 5\xi$; $n(NO) = 4\xi$; $n(H_2O) = 6\xi$.

• Pour ξ = 3,5 mol : $n(NH_3)$ = 4 mol ; $n(O_2)$ = 2,5 mol ; $n(NO)$ = 14 mol ; $n(H_2O)$ = 21 mol.

• Pour ξ = 4,2 mol : $n(O_2)$ = –1 mol ! L'état caractérisé par ξ = 4,2 mol n'est pas réalisable à partir du mélange considéré.

2) La valeur maximale de ξ est celle qui correspond à la consommation totale du réactif limitant. Le réactif limitant est le dioxygène et ξ_{max} = 4 mol. En fin de réaction : $n(NH_3)$ = 2 mol ; $n(O_2)$ = 0 mol ; $n(NO)$ = 9 mol ; $n(H_2O)$ = 27 mol.

3) Il faut que $(n_0(NH_3)/4) = (n_0(O_2)/5) = 20/3$, soit $n_0(O_2) = (5 \times 18)/4 = 22{,}5$ mol.

5 **1)** $C_7H_{16}\ (g) = C_6H_5CH_3\ (g) + 4\,H_2\ (g)$

	C_7H_{16} (g)	$C_6H_5CH_3$ (g)	H_2 (g)	Σ Gaz
$t = 0$	n	0	0	n
$t > 0$	$(n - \xi)$	ξ	4ξ	$(n + 4\xi)$

$$x(C_7H_{16}) = \frac{n(C_7H_{16})}{n(C_7H_{16}) + n(C_7H_8) + n(H_2)} = \frac{n - \xi}{n + 4\xi} ;$$

$$x(H_2) = \frac{4\xi}{n + 4\xi} = 4\,x(C_7H_8).$$

2) $CH_4\ (g) = C\ (s) + 2\,H_2\ (g)$

	CH_4 (g)	C (cr)	H_2 (g)	Σ Gaz
$t = 0$	n	0	0	n
$t > 0$	$(n - \xi)$	ξ	2ξ	$(n + \xi)$

$$x(CH_4) = \frac{n(CH_4)}{n(CH_4) + n(H_2)} = \frac{n - \xi}{n + \xi} \ ;\ x(H_2) = \frac{2\xi}{n + \xi}.$$

La fraction molaire du carbone solide est égale à 1 et donc indépendante de ξ car le carbone constitue une phase condensée pure.

Ces exemples montrent qu'il est très important de prendre en compte l'état physique des constituants pour pouvoir exprimer la composition d'un mélange grâce aux fractions molaires.

6 **1)** $S_2O_8^{2-} + H_2O = 2\,SO_4^{2-} + 1/2\,O_2 + 2\,H^+$

2) a) On trace ou on effectue une régression linéaire de $\ln(C(t))$ sur t : on trouve, avec un coefficient de corrélation de 0,99999, que les points sont alignés le long d'une droite de pente $-5{,}00.10^{-3}\ \text{min}^{-1}$.

b) $k(\theta = 80\ °C) = 5{,}00.10^{-3}\ \text{min}^{-1}$.

3) a) La loi d'Arrhenius conduit à :

$$k(\theta = 25°C) = 7{,}5.10^{-7}\ \text{min}^{-1}.$$

$C(t) \geqslant 0{,}99.C_0$ conduit à $\ln(1/0{,}99) \geqslant k(\theta = 25\ °C).t_{max}$, soit $t_{max} \leqslant 13{,}4.10^3$ min = 9,3 j.

7 **1)** Ordre 1 : $[N_2O_5](t) = [N_2O_5]_0.\exp(-k_1.t)$;

2) et **3)** $k_1 = \frac{\ln 3}{t} = 0{,}37\ s^{-1}$; $\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = 1{,}9$ s indépendant de la concentration initiale.

4) $k_1' = \frac{\ln 20}{3} = 1{,}0\ s^{-1}$; $\ln\left(\frac{k_1'}{k_1}\right) = \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T}\right)$ conduit à T' = 449 K, soit θ = 176 °C.

8 **1) a)** D'après l'équation d'état des gaz parfaits :

$$P_B = \frac{n_B}{V}.R.T = C_B.R.T$$

On en tire $C_{B0} = 30{,}8\ \text{mol.m}^{-3} = 30{,}8\ \text{mmol.L}^{-1}$.

2) a) Pour la réaction d'ordre 2, d'équation : $2\,B$ = produits :

$$\frac{1}{[B]} - \frac{1}{[B]_0} = 2k.t.$$

Une régression linéaire entre $1/C_B(t)$ et t montre, avec un coefficient de corrélation de 0,9998, que les points sont alignés le long d'une droite de pente $-4{,}64.10^{-4}\ \text{mol}^{-1}.\text{m}^3.\text{min}^{-1}$ (puisque l'unité de volume S.I. est le m^3.)

b) $k(326\ K) = 2{,}32.10^{-4}\ \text{mol}^{-1}.\text{m}^3.\text{min}^{-1}$
$= 0{,}232\ \text{mol}^{-1}.\text{L}.\text{min}^{-1}$.

c) Pour $t = \tau_{1/2}$, $[B] = \frac{[B]_0}{2}$. $\tau_{1/2} = \frac{1}{2.k.[B]_0}$ = **70,0 min.**

d) $t = \tau_{99}$, $[B] = \frac{[B]_0}{100}$. Donc : $\frac{100}{[B]_0} - \frac{1}{[B]_0} = 2k.\tau_{99}$,

soit $\tau_{99} = \frac{99}{2k.[B]_0} = 99\ \tau_{1/2}$.

Remarque : pour une réaction d'ordre 1, d'équation : $2\,B$ = produits : $\tau_{99} = \frac{\ln 100}{2k} = \left(\frac{\ln 100}{\ln 2}\right).\tau_{1/2}$
$= 6{,}64\ \tau_{1/2}$.

9 **1)** $CH_3COOC_2H_5 + OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + C_2H_5OH$

Soit C la concentration en soude (ou en ester) :

$$\frac{1}{C(t)} - \frac{1}{C(0)} = k.t$$

Or $C(20) = 6{,}15\ \text{mmol.L}^{-1}$; $k = 5{,}6\ \text{mol}^{-1}.\text{L}.\text{min}^{-1}$.

2) $C(40) = 3{,}63\ \text{mmol.L}^{-1}$; $V_{HCl}(40) = 3{,}63$ mL ; $C(0) = 100\ C(t)$ pour t = 879 min.

10 1) a) Pour des mélanges stœchiométriques :

$$\frac{1}{C}-\frac{1}{C_0}=k.t.$$

Alors : $\tau_{1/2}=\frac{1}{k.C_0}$.

Le produit $C_0.\tau_{1/2}$ est constant. Cette propriété étant vérifiée par les données, on peut en conclure que la réaction est d'ordre 1 par rapport à chacun des réactifs.

b) $k = 9{,}0.10^{-5}$ mmol^{-1}.L.min^{-1}
$= 9{,}0.10^{-2}$ mol^{-1}.L.min^{-1}.

2) Pour $T_2 = 313$ K : $k = 50{,}3.10^{-2}$ mol^{-1}.L.min^{-1} ; $\tau_{1/2} = 39{,}7$ min.

3) a) $v = \frac{d\xi_V}{dt} = k.(a-\xi_V).(b-\xi_V)$.

En utilisant l'identité de l'énoncé, après séparation des variables, on obtient :

$$\frac{d\xi_V}{(a-\xi_V)}-\frac{d\xi_V}{(b-\xi_V)}=k.(b-a).dt.$$

Soit, avec les conditions initiales :

$$\ln\left(\frac{a.(b-\xi_V)}{b.(a-\xi_V)}\right)=k.(b-a).t.$$

*Et*Br étant le réactif limitant, $\tau_{1/2}$ est donc la durée nécessaire pour que [*Et*Br] = $a/2$, soit $\xi_V = a/2$. On a alors :

$\ln\left(\frac{a.(b-a/2)}{b.(a/2)}\right)=k.(b-a).\tau_{1/2}$, soit **$\tau_{1/2}$ = 82,9 min.**

11 1) La vitesse de la réaction dépend de T et de la concentration en réactif ; pour déterminer l'ordre, il faut bloquer T. P tend vers 3 $P(0)/2$.

2) $n(t) = (n_0 + \xi/2)$. D'après l'équation-bilan :
$\frac{P(t)}{P_0}=\frac{a+\xi(t)/2}{a}$, donc $\xi(t)=2a.\left(\frac{P(t)}{P_0}-1\right)$.

3) $a = P(0).\frac{V}{R.T} = 41{,}3$ mmol. Pour $t = 60$ min, $P = 1{,}245$ bar, donc $\xi = 20$ mmol ; $n(N_2O) = 21{,}3$ mmol ; $n(N_2) = 2n(O_2) = 20$ mmol.

4) La pente de la tangente à l'origine à la courbe $P(t)$ est de 577 Pa.min^{-1}. On en déduit $\frac{d\xi_V}{dt}$ à l'instant origine, en divisant ce résultat par le produit $0{,}5.R.T$. On obtient ainsi la vitesse spécifique en mol.m^{-3}.min^{-1}. Pour obtenir les unités usuelles en chimie, il faut diviser le résultat par 10^3.

$$\left(\frac{d\xi_V}{dt}\right)_{t=0}=0{,}16\ \text{mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$$

12 1) En notant C la concentration en complexe :

$$\ln C = -k.t + \ln C_0.$$

2) D'après la loi de Beer-Lambert, $A = \varepsilon.l.C$; donc $\ln A(t) = -k.t + \ln A_0$.
Pour vérifier l'ordre postulé, on trace $\ln A$ en fonction de t : on trouve ainsi, avec un coefficient de corrélation de 0,998, la pente $\sigma = -4{,}45.10^{-3}$ min^{-1}.
D'où $k = +4{,}45.10^{-3}$ min^{-1}.

3) Pour une réaction d'ordre 1 : $t_{1/2}=\frac{\ln 2}{k}$;

d'autre part, d'après le loi d'Arrhenius :

$\ln k = \ln B - \frac{E_a}{R.T}$.

Soit $\ln t_{1/2} = \ln(\ln 2) - \ln B + \frac{E_a}{R.T}$.

Par identification : $E_a = 14\,900R = 123{,}88$ kJ.mol^{-1}.
Soit **$E_a \approx 124$ kJ.mol^{-1}**.

13 1) Soit a et b les ordres partiels par rapport à NO et à H_2. Les mélanges équimolaires de NO et de H_2 sont stœchiométriques donc $\tau_{1/2}$ est inversement proportionnel à P_0 à la puissance $(a + b - 1)$; on trace $\ln\tau_{1/2} = f(\ln P_0)$: la pente de la droite obtenue est – 2 donc l'ordre global de la réaction est égal à 3.

2) À pression initiale de NO constante, v_0 double quand la pression initiale de H_2 double : $b = 1$.
À pression initiale de H_2 constante, on trace $\ln(v_0)$ en fonction de $\ln(P_{NO})_0$: sa pente est $a = 1{,}99 \approx 2$.

14 1) Il y a dégénérescence de l'ordre par rapport au peroxyde d'hydrogène. Les vitesses initiales sont les opposés des pentes des tangentes à l'origine de chacune des courbes représentant [As(III)aq] en fonction de t.

$v_{0A} = \frac{0{,}2}{30} = 6{,}67.10^{-3}$ mol.L^{-1}.min^{-1} ;

$v_{0B} = \frac{0{,}1}{30} = 3{,}33.10^{-3}$ mol.L^{-1}.min^{-1}.

Soit β l'ordre partiel par rapport à As(III) ; on a :

$$\frac{v_{0A}}{v_{0B}} = \left(\frac{C_{0A}}{C_{0B}}\right).$$

On en déduit : **β = 1**.

Remarque : les temps de demi-réaction dans les deux expériences sont identiques bien que les concentrations initiales en réactif limitant soient différentes ; cette propriété est également caractéristique de l'ordre 1.

2) En notant C la concentration instantanée en As(III) ou en peroxyde d'hydrogène et k la constante de vitesse, la loi cinétique s'écrit : $v = -\frac{dC}{dt} = k.C^{\alpha+1}$.

En intégrant entre 0 et t, on obtient : $\frac{1}{C^\alpha}-\frac{1}{C_i^\alpha}=\alpha.k.t$.

Pour $t = t_{1/2}$: $\frac{2^\alpha}{C_i^\alpha}-\frac{1}{C_i^\alpha}=\alpha.k.t_{1/2}$.

On en déduit : $\ln(t_{1/2}) = \ln\left(\frac{2^\alpha-1}{\alpha.k}\right)-\alpha.\ln(C_i)$.

Par identification : $A = \frac{2^\alpha-1}{\alpha.k}$.

3) La constante de vitesse k dépend de la température (*cf. loi d'Arrhenius*), mais elle ne dépend pas de la pression.

15 1) Bilan de matière pour les différents participants à la réaction :

constituant	C_5H_{12} (g)	C_4H_8 (g)	C_4H_8 (g)	total gaz
quantité à t = 0	n_0	0	0	n_0
quantité à t	$n_0-\xi$	ξ	ξ	$n_0+\xi$

D'après l'équation des gaz parfaits :

$$P=(n_0+\xi).\frac{R.T}{V}=P_0+\xi_V.R.T.$$

Donc à T et V constants, la pression totale P est fonction affine de l'avancement volumique ; on a alors :

$$\left(\frac{dP}{dt}\right)=R.T.\frac{d\xi_V}{dt}=R.T.v.$$

2) La vitesse *initiale* v_0 est par définition $\left(\frac{d\xi_V}{dt}\right)_{t=0}$.

La quantité de *néo*pentane N est $(n_0-\xi)$. D'après l'équation des gaz parfaits : $P_N=(n_0-\xi).\frac{R.T}{V}=P_0-\xi_V.R.T$.

On a donc, à tout instant : $v=\frac{d\xi_V}{dt}=\frac{-1}{R.T}.\left(\frac{dP_N}{dt}\right)$.

À $t = 0$: $v_0=\left(\frac{d\xi_V}{dt}\right)_{t=0}=\frac{-1}{R.T}.\left(\frac{dP_N}{dt}\right)_{t=0}$.

3) $-\frac{d[N]}{dt}=k.[N]^n$ est équivalente à :

$$-\frac{dP_N}{dt}=\frac{k}{(R.T)^{n-1}}.[P_N]^n.$$

Pour déterminer n, on trace :

$$\ln\left(\left(-\frac{dP_N}{dt}\right)_{t=0}\right)=f(\ln((P_N)_{t=0}))$$

Si les points sont convenablement alignés, la relation proposée est satisfaite ; la pente de la droite fournit alors n.
On trouve ainsi : $n = 3/2$.
La relation proposée est équivalente à :

$$-\frac{d[N]}{dt}=A.\exp\left(\frac{-E}{R.T}\right).[N]^n$$

Puisque $[N]_{t=0}$ est constante, la relation proposée sera vérifiée si la courbe $\ln(v_0)$ en fonction de $(1/T)$ est une droite. C'est le cas : la pente de cette droite est $-E/R$; son ordonnée à l'origine permet le calcul de A.
E = 206 kJ.mol^{-1} et $A = 1{,}3.10^{11}$ (mol.L^{-1})$^{-1/2}$.s^{-1}

16 1) Soit n l'ordre initial de la réaction ; à T et V constants, pression partielle et concentration sont proportionnelles :

$$-\frac{1}{2}\frac{d[NO]}{dt}=k.[NO]^n$$

est équivalente à : $-\frac{dP_{NO}}{dt}=\frac{2k}{(R.T)^{n-1}}.P_{NO}^n$.

On trace $\ln(v_0)=f(\ln(P_0))$: on obtient une droite (coefficient de corrélation de 0,9998) de pente n : $n = 2$.

2) a) Pour la réaction d'ordre 2, d'équation :
2 NO = produits, l'équation différentielle s'écrit :

$$\frac{1}{-2}.\frac{d[NO]}{dt}=k.[NO]^2.$$

D'où : $\frac{1}{[NO]}-\frac{1}{[NO]_0}=2k.t$.

La pression partielle P de NO varie en fonction du temps selon : $\frac{1}{P}=\frac{1}{P_0}=\frac{2k}{R.T}.t$.

c) Pour vérifier l'ordre obtenu, on trace $1/P$ en fonction de t : on trouve ainsi, avec un coefficient de corrélation de 0,9999877, la pente $\sigma = 2{,}8.10^{-4}$ mmHg^{-1}.min^{-1}.

d) On trace $\ln 2k$ en fonction de $1/T$ (en K), après avoir converti k (1 mol^{-1}.mL.s^{-1} = 10^{-3} mol^{-1}.L.s^{-1}). La pente de la droite obtenue (avec un coefficient de corrélation de 0,9996957) est $-E_a/R$; son ordonnée à l'origine est $\ln 2A$ = 20,999659 ≈ 21 permet le calcul de A.

E_a = 258 kJ.mol^{-1} ; $A = 6{,}6.10^8$ mol^{-1}.L.s^{-1}.

17 1) $\tau_{1/2} = \ln 2/k$; $\tau_{3/4} = \ln 4/k = 2\,\tau_{1/2}$.

2) Dans les deux cas, il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à Cl_2. À T et V constants, pression et concentration sont proportionnelles :

$v=\left(-\frac{dP_{CO}}{dt}\right)=k_{app}.(P_{CO})^a$, avec $k_{app}=k.(P_{Cl_2})_0^b$.

À tout instant, $P_{CO} + P_{Cl_2} = (P_{CO})_0$.

Expérience 1 : $\tau_{1/2} = 34{,}5$ min ; $\tau_{3/4} = 69$ min ; $\tau_{15/16} = 138$ min.

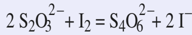
Expérience 2 : $\tau_{1/2} = 4{,}3$ min ; $\tau_{3/4} = 8{,}6$ min ; $\tau_{15/16} = 17{,}3$ min.

Donc $a = 1$.

$$\frac{(\tau_{1/2})_{exp\,1}}{(\tau_{1/2})_{exp\,2}} = \frac{(k_{app})_{exp\,2}}{(k_{app})_{exp\,1}} = \left(\frac{(P_{Cl_2})_{0\,exp\,2}}{(P_{Cl_2})_{0\,exp\,1}}\right)^b \text{ ; d'où } b = 3/2 .$$

18 **1)** $2\,Fe^{3+} + 2\,I^- = 2\,Fe^{2+} + I_2$

2) La dilution a pour effet de ralentir la réaction des ions fer (III) ; dosage de I_2 par la réaction quasi instantanée :



$$2\,S_2O_3^{2-} + I_2 = S_4O_6^{2-} + 2\,I^-$$

3) $\lim_{t\to 0}\left(\frac{x}{t}\right) = \left(\frac{dx}{dt}\right) = 0{,}23$ µmol.L^{-1}.s^{-1}.

4) $v_0 = k_3.[I^-]_0^m.[Fe^{3+}]_0^n$ est équivalent à :

$$\ln v_0 = \ln k_3 + m.\ln[I^-]_0 + n.\ln[Fe^{3+}]_0$$

Le tableau II fournit $n = 1{,}99 \approx 2$; le tableau III fournit $m = 1$; $\mathbf{k_3 = 8{,}9.(mol.L^{-1})^{-2}.min^{-1}}$.

19 **1) a)** et **b)** • Ordre 1 : $(a - \xi_V) = a.\exp(-k_1.t)$;

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} \text{ ; } \tau_{3/4} = \frac{\ln 4}{k_1} = 2\,\tau_{1/2} \text{ ; } \frac{\tau_{3/4} - \tau_{1/2}}{\tau_{1/2}} = 1 .$$

• Ordre 2 : $(a - \xi_V)^{-1} - a^{-1} = k_2.t$;

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k_2.a} \text{ ; } \tau_{3/4} = \frac{3}{k_2.a} = 3\,\tau_{1/2} \text{ ; } \frac{\tau_{3/4} - \tau_{1/2}}{\tau_{1/2}} = 2 .$$

c) $a = \frac{P_{A0}}{R.T}$; $a - \xi_V = \frac{P_A}{R.T}$.

d) Pour l'ordre 1, les expressions de $\tau_{1/2}$ et $\tau_{3/4}$ sont inchangées. Pour l'ordre 2 : $\tau_{1/2} = \frac{R.T}{k_2.P_{A0}}$; $\tau_{3/4} = \frac{3R.T}{k_2.P_{A0}}$ rapport inchangé.

2) a) D'après l'équation :

$$\frac{P(t)}{P_0} = \frac{a + \xi(t)}{a} \text{ ; } \frac{P_E(t)}{P_0} = \frac{a - \xi(t)}{a}$$

donc $P_E(t) = 2\,P_0 - P(t)$.

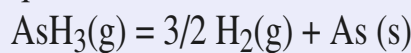
Pour $t = 3$ min, $P_E(t) = 160{,}7$ torrs.

b) $\tau_{1/2} = 25$ min et $\tau_{3/4} = 72$ min ; $\frac{\tau_{3/4} - \tau_{1/2}}{\tau_{1/2}} = 2$;

$$\frac{k_2}{R.T} = \frac{1}{\tau_{1/2}.P_{A0}} = 2{,}2.10^{-4}\ \text{torr}^{-1}.\text{min}^{-1}$$

c) On trace $1/P_E$ en fonction de t : si l'ordre est 2, on obtient une droite de pente $k_2/R.T$.

20 **1)** L'équation de la réaction :



$$AsH_3(g) = 3/2\ H_2(g) + As\ (s)$$

montre que l'avancement de la réaction s'accompagne de l'augmentation de la quantité totale de gaz. Tous les gaz étant considérés comme parfaits , la pression totale et la quantité totale de gaz sont liées par l'équation d'état :

$$n(t).R.T = p(t).V$$

À température et volume constants, la croissance de $n(t)$ s'accompagne donc d'une augmentation de la pression régnant dans le récipient :

$p(t) = n(t).\frac{R.T}{V}$

$\lim_{t\to\infty} p(t) = \frac{3}{2}.p(0) = \frac{3}{2}.P_0 = 1\,140$ mm Hg .

2) $c(t) = c_0.\exp(-k.t) = c_0 - \xi_V(t)$, soit :

$$\xi_V(t) = c_0.(1 - \exp(-k.t))$$

$p(t) = (c_0 + \xi_V(t)/2).R.T$, soit $p(t) = P_0.\left(\frac{3 - \exp(-k.t)}{2}\right)$;

$k = -\ln[(3P_0 - 2p(t)/P_0]/t$

A.N. : Pour $t = 180$ min, $p(t) = 874$ mm Hg ;

k s'en déduit : $\mathbf{k = 2.10^{-3}\ min^{-1}}$.

3) Pour une réaction du premier ordre :

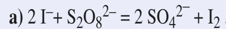
$\tau_{1/2} = \ln 2/k \approx 5$ h 50 min ; $p(\tau_{1/2}) = 5.P_0/4 = 950$ mm Hg.

4) Si la constante de vitesse est multipliée par 1 000, la réaction est terminée au bout de 3 h et la pression totale devrait être pratiquement égale à $3P_0/2$ soit 1 140 mm Hg. Une pression supérieure ne peut être due qu'à une quantité de matière gazeuse plus importante que celle prévue : cette augmentation peut avoir pour origine soit la dissociation du dihydrogène en monohydrogène soit la vaporisation de l'arsenic solide.

Admettons la seconde hypothèse : l'arsenic est vaporisé sous forme molécule As_n. Alors la quantité de gaz finale est $n_0\ (3/2 + 1/n)$. La pression correspondant à l'arsenic vaporisé est P_0/n. D'où $n = 4$.

L'arsenic est vaporisé sous forme de tétraarsenic As_4.

21 **1) Réaction étudiée**



a) $2\,I^- + S_2O_8^{2-} = 2\,SO_4^{2-} + I_2$.

b) La solution aqueuse de diiode est colorée en brun jaune.

2) Suivi de la réaction

a) Pour vérifier la loi de Beer-Lambert, on choisit habituellement comme longueur d'onde de travail la longueur d'onde λ_0 du maximum d'absorption : le rayonnement incident n'est jamais parfaitement monochromatique ; ce choix permet de minimiser les variations de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.

Il faut tracer le spectre d'absorption c'est-à-dire la courbe $A = f(\lambda)$ pour déterminer λ_0.

b) La couleur perçue est complémentaire de celle absorbée par la solution : les radiations absorbées sont donc les radiations bleues et violettes.

c) Dilution au quart : prélever 5 mL de la solution-mère à l'aide d'une pipette jaugée. Les verser dans une fiole jaugée de 20 mL. Remplir à moitié, homogénéiser, puis compléter au trait de jauge.

d) A est proportionnelle à $[I_2]$: la loi de Beer-Lambert est vérifiée.

3) Étude cinétique

a) $[I^-]_0 = 0{,}156$ mol.L^{-1} ; $[S_2O_8^{2-}]_0 = 2{,}34.10^{-3}$ mol.L^{-1}.

$[I^-]_0$ étant très supérieure à $[S_2O_8^{2-}]_0$, il y a dégénérescence de l'ordre par rapport aux ions iodure.

On a donc : $v = k_{app}.[S_2O_8^{2-}]^n$ avec $k_{app} = k.[I^-]_0^p$

b) Bilan de matière : $[S_2O_8^{2-}]_0 = [S_2O_8^{2-}]_t + [I_2]_t$.

Si la réaction est d'ordre 1 par rapport aux ions peroxodisulfate : $\ln[S_2O_8^{2-}]_t = \ln[S_2O_8^{2-}]_0 - k_{app}.t$.

En traçant $\ln[S_2O_8^{2-}]_t = f(t)$, on doit obtenir une droite.

4) Résultats

$A_t = \varepsilon_\lambda.\ell.[I_2]$ et $[S_2O_8^{2-}]_t = [S_2O_8^{2-}]_0 - [I_2]_t$;

soit : $[S_2O_8^{2-}]_t = [S_2O_8^{2-}]_0 - A_t/(\varepsilon_\lambda.\ell)$

À l'aide du graphe en **b)** on peut calculer à la longueur d'onde de 454 nm, la valeur $\varepsilon_\lambda.\ell = 1\,250$ mol^{-1}.L

temps (min)	0	4	8	12	16
$[S_2O_8^{2-}]_t.10^3$	2,34	2,06	1,80	1,59	1,40
$\ln[S_2O_8^{2-}]_t$	– 6,06	– 6,19	– 6,32	– 6,44	– 6,57

On obtient d'une droite. L'ordre 1 est vérifié.

c) L'opposé de la pente de la droite vaut

$$\mathbf{k_{app} = 3{,}18.10^{-2}\ min^{-1}}.$$

22 **1)** Le spectre I est celui de *GH*. En admettant que la réaction soit totale et que *GH* soit le réactif limitant, le spectre F est celui de *P*. Pour suivre au mieux la cinétique de la réaction, il faut choisir un domaine de longueur d'onde dans lequel seul un des participants à la réaction absorbe la lumière : au-dessus de 300 nm, seul *P* absorbe et l'absorbance *A* est proportionnelle à l'avancement de la réaction. On choisit 350 nm ou 400 nm qui correspondent à des maxima d'absorption, ce qui améliore la sensibilité de la méthode.

2) $A(\lambda) = \log_{10}\left(\frac{I_0(\lambda)}{I_S(\lambda)}\right)$.

Loi de Beer-Lambert (pour une seule espèce absorbante) : $A = \varepsilon.c.\ell$.

3) D'après cette courbe, $[P]$ est une fonction linéaire du temps : la vitesse de la réaction ($d[P]/dt$) est donc constante.

Or : $\frac{d[P]}{dt} = k.[GH]^\alpha.[H_2O_2]^\beta$.

Les ordres de la réaction par rapport au gaïcol (*GH*) et à l'eau oxygénée sont nuls.

4) Vitesse d'apparition de *P* :

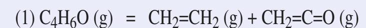
$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{1}{\varepsilon(\lambda).\ell}.\frac{d[A]}{dt}$$

$$= \mathbf{6{,}7.10^{-7}\ mol.L^{-1}.s^{-1}}$$

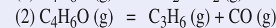
$$= \mathbf{2{,}4\ mmol.L^{-1}.h^{-1}}.$$

Chapitre 4

1 **1) a)** Soit ξ_{V1} et ξ_{V2} les avancements volumiques des deux réactions et *a* la concentration initiale en cyclobutanone :



(1) C_4H_6O (g) = $CH_2{=}CH_2$ (g) + $CH_2{=}C{=}O$ (g)



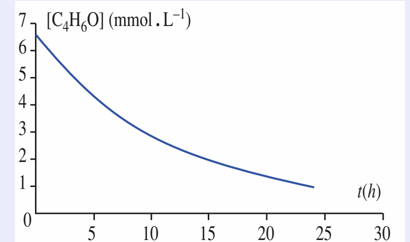
(2) C_4H_6O (g) = C_3H_6 (g) + CO (g)

Le tableau d'avancement des réactions s'écrit alors :

espèces	**concentration à $t = 0$**	**concentration à $t > 0$**
C_4H_6O	a	$a - (\xi_{v1} + \xi_{v2})$
$CH_2{=}CH_2$	0	ξ_{v1}
CH_2CO	0	ξ_{v1}
C_3H_6	0	ξ_{v2}
CO	0	ξ_{v2}

b) À tout instant : $[C_4H_6O](t) = a - ([C_2H_4](t) + [CO](t))$

t (h)	0	2	4	6	8	10	14	20	24
$[C_4H_6O]$	6,5	5,487	4,633	3,91	3,3	2,786	1,986	1,2	0,851



On lit sur le graphique $[C_4H_6O] = a/2 = 3{,}25$ mmol.L^{-1} pour $t = 8{,}2$ h $= \tau_{1/2}$.

2) a) $-\left(\frac{d[C_4H_6O]}{dt}\right)_{globale}$

$$= -\left(\frac{d[C_4H_6O]}{dt}\right)_1 - \left(\frac{d[C_4H_6O]}{dt}\right)_2 = v_1 + v_2$$

$$= (k_1 + k_2).[C_4H_6O].$$

b) $[C_4H_6O](t) = [C_4H_6O]_0.\exp(-(k_1 + k_2).t)$;

$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{(k_1 + k_2)}$.

c) $\left(\frac{d[C_2H_4]}{dt}\right) = \left(\frac{d[C_2H_4]}{dt}\right)_1 = v_1 = k_1.[C_4H_6O]$;

$\left(\dfrac{d[CO]}{dt}\right) = \left(\dfrac{d[CO]}{dt}\right)_2 = v_2 = k_2.[C_4H_6O]$;

$[C_2H_4](t) = \left(\dfrac{k_1.a}{k_1+k_2}\right)(1 - \exp(-(k_1+k_2).t)$;

$[CO](t) = \left(\dfrac{k_2.a}{k_1+k_2}\right)(1 - \exp(-(k_1+k_2).t)$.

d) À tout instant, les concentrations de C_2H_4 et CO sont dans le rapport constant : $\dfrac{[C_2H_4](t)}{[CO](t)} = \dfrac{k_1}{k_2}$.

Les données expérimentales confirment cette propriété :

***t* (h)**	0	2	4	6	8	10	14	20	24
$[C_2H_4]$ / [CO]		6,184	6,208	6,194	6,2	6,198	6,199	6,2	6,1962

3) Valeur des constantes de vitesse :
On connaît : $k_1 / k_2 = 6{,}2$ et $k_1 + k_2 = \ln 2 / \tau_{1/2}$
$= 84{,}53.10^{-3}$ h^{-1} ;
d'où **$k_2 = 11{,}7.10^{-3}$ h^{-1} et $k_1 = 72{,}8.10^{-3}$ h^{-1}.**

2 **1)** On écrit la loi d'Arrhenius sous forme logarithmique :

$$\ln k = \frac{-E_a}{R.T} + \ln A$$

et on vérifie que $\ln k_i$ est une fonction affine de $1/T$ (en K) :
• Une régression linéaire entre $\ln k_1$ et $1/T$ fournit, avec un coefficient de corrélation égal à 0,9999, $\ln k_1 = (34{,}23 - 25{,}5.10^3 / T)$. L'ordonnée à l'origine est égale à ln *A*. *A* ayant la même dimension que *k* :
$A_1 = 7{,}34.10^{14}$ s^{-1}
La pente de la droite est égale à $\dfrac{-E_{a1}}{R.T}$; d'où :

$E_{a1} = 212$ kJ.mol^{-1}.

Donc : $k_1 = 7{,}34.10^{14}.\exp\left(\dfrac{-25{,}5.10^3}{T}\right)$s^{-1}.

• De même, $\ln k_2 = (31{,}896 - 24{,}47.10^3 / T)$ avec un coefficient de corrélation égal à 0,9998.
On en déduit :
$A = 7{,}12.10^{13}$ s^{-1} ; $E_a = 203$ kJ.mol^{-1}.

Donc : $k = 7{,}12.10^{13}.\exp\left(\dfrac{-24{,}5.10^3}{T}\right)$s^{-1}.

2) a) $-\left(\dfrac{d[VB]}{dt}\right)_{globale} = -\left(\dfrac{d[VB]}{dt}\right)_1 - \left(\dfrac{d[VB]}{dt}\right)_2$

$= v_1 + v_2 = (k_1 + k_2).[VB]$.
La constante de temps correspondante est $\tau = 1/(k_1 + k_2)$.
b) $[VB](t) = [VB]_0.\exp(-(k_1 + k_2).t)$.
L'évolution du système est achevée à 1 % (= 10^{-2}) près après une durée τ(99 %) = **2ln(10).τ** = 4,6.**τ**.

c) $\left(\dfrac{d[E]}{dt}\right) = \left(\dfrac{d[E]}{dt}\right)_1 = v_1 = k_1.[VB]$;

$+\left(\dfrac{d[C]}{dt}\right) = +\left(\dfrac{d[C]}{dt}\right)_2 = v_2 = k_2.[VB]$;

$[E](t) = \dfrac{k_1.a}{k_1+k_2}(1 - \exp(-(k_1+k_2).t))$;

$[C](t) = \dfrac{k_2.a}{k_1+k_2}(1 - \exp(-(k_1+k_2).t))$.

d) À tout instant : $\dfrac{[E](t)}{[C](t)} = \dfrac{k_1}{k_2}$.

3) À 330,5°C : $k_1 = 3{,}197.10^{-4}$ s^{-1} ; $k_2 = 1{,}776.10^{-4}$ s^{-1} ; $\tau = 2{,}01.10^3$ s.
Quand les concentrations sont au moins égale à 99 % de leurs valeurs finales, $t = 9{,}26.10^3$; s = 2,57 h.

Composition finale du mélange : $[E] = 5{,}72$ mmol.L^{-1} ; $[C] = 3{,}18$ mmol.L^{-1} ; $[VB] = 0{,}09$ mmol.L^{-1}.

3 **1) a)** Les ordres des réactions étant égaux à 1 :

$$\frac{de}{dt} = k'.c - k.e.$$

b) Par définition : $x = \dfrac{e}{a_0}$. D'autre part, un bilan de matière fournit : $c = a_0 - e = a_0.(1 - x)$.

On en tire : $\dfrac{de}{dt} = a_0.\dfrac{dx}{dt}$, puis $\dfrac{dx}{dt} = -(k + k').x + k'$.

c) À l'équilibre, la composition du système devient indépendante du temps : $-(k + k').x_e + k' = 0$.
Soit : $\boldsymbol{x_e = \dfrac{k'}{k + k'}}$.

2) a) L'équation différentielle a une solution générale de la forme : $x = \lambda.\exp(-(k + k').t) + x_e$ où λ est une constante d'intégration. D'après les conditions initiales :
$x(0) = x_0 = \lambda + x_e$.
D'où : $(x - x_e) = (x_0 - x_e).\exp(-(k + k').t)$.
b) Linéarisons le résultat ci-dessus :
$\ln(x - x_e) = -(k + k').t + \ln(x_0 - x_e)$.
Si les hypothèses sur l'ordre sont exactes, la courbe $\ln(x - x_e)$ en fonction du temps *t* doit être une droite. Une régression linéaire donne, avec un coefficient de corrélation égal à 0,9999, une droite de pente σ : σ = – 0,00509 h^{-1}.

c) $(k + k') = -\sigma = +0{,}00509$ h^{-1} ; $x_e = \dfrac{k'}{k+k'} = 0{,}078$;

d'où k' = **$3{,}98.10^{-4}$ h^{-1}** ; k = **$46{,}9.10^{-4}$ h^{-1}**

4 **1)** À 30 °C :
$k_1 = 7{,}6.10^{-3}$ s^{-1} ; $k_2 = 1{,}65.10^{-3}$ mol^{-1}.L.s^{-1}.
2) $v_1 = k_1.[D]^1$; $v_2 = k_2.[M]^2$.

$-\left(\dfrac{d[D]}{dt}\right)_{totale} = \left(\dfrac{d[D]}{dt}\right)_1 + \left(\dfrac{d[D]}{dt}\right)_2$

$= v_1 - v_2 = k_1.[D] - k_2.[M]^2$ (α)
À l'équilibre, les concentrations sont indépendantes du temps : $-\left(\dfrac{d[D]}{dt}\right)_{totale} = 0 = k_1.[D]_1 - k_2.[M]_1^2$.

Soit : $\dfrac{k_1}{k_2} = \dfrac{[M]_1^2}{[D]_1}$.

3) $M_D = 174$ g.mol^{-1} ; $[D]_0 = 46{,}6$ mmol.L^{-1}.
D'après le principe de conservation des éléments :
$[D]_1 + ([M]_1 / 2) = [D]_0$.
On en déduit $[M]_1$: $[M]_1^2 + \dfrac{k_1}{2k_2}.[M]_1 - \dfrac{k_1}{k_2}.[D]_0 = 0$;

soit $[M]_1^2 + 2{,}30[M]_1 - 214{,}6.10^{-3} = 0$.
$[M]_1 = 89{,}7$ mmol.L^{-1} ; $[D]_1 = 1{,}75$ mmol.L^{-1}.
La dissociation est quasi totale.
4) $[D]_0' = 0{,}35.[D]_0 / 2{,}55 = 6{,}40$ mmol.L^{-1}.

$[M]_\infty^2 + \dfrac{k_1}{2k_2}.[M]_\infty - \dfrac{k_1}{k_2}.[D]_0' = 0$;

soit $[M]_\infty^2 + 2{,}30[M]_\infty - 29{,}4.10^{-3} = 0$.
$[M]_\infty = 12{,}7$ mmol.L^{-1} ; $[D]_\infty = 0{,}054$ mmol.L^{-1}.

5) Soit v_{02} la valeur de v_2 pour $t = 0^+$, c'est-à-dire immédiatement après la dilution : $v_{02} = k_2.([M]_1')^2$ en notant $[M]_1'$ la concentration en monomère **immédiatement après la dilution, mais avant toute réaction**.
$[M]_1' = 0{,}35.[M]_1 / 2{,}55 = 12{,}3$ mmol.L^{-1} ; donc :
$v_{02} = 0{,}250$ µmol.L^{-1}.s^{-1}.

$v_2(t \to \infty) = k_2.([M]_\infty)^2 = 0{,}266$ µmol.L^{-1}.s^{-1}.
$\Delta v_2 / v_2$ est de l'ordre de 6,5 % . En revanche, [*D*] passe de $[D]_1' = 0{,}24$ mmol.L^{-1} à $[D]_\infty = 0{,}06$ mmol.L^{-1} : $\Delta v_1 / v_1$ est de l'ordre de 73 % !
Au cours de la relaxation du système vers son nouvel état d'équilibre, v_2 peut être considéré comme constante et égale à $v_{\infty 2}$. Alors l'équation différentielle se met sous la forme : $\dfrac{d[D]}{dt} + k_1.[D] = v_{\infty 2}$.

À $t = 0$, $[D] = [D]_1'$. Donc :
$[D](t) = \dfrac{v_{\infty 2}}{k_1}.(1 - \exp(-k_1.t)) + [D]_1'.\exp(-k_1.t)$.

D'autre part : $\dfrac{v_{\infty 2}}{k_1} = [D]_\infty$.

Donc : $[D](t) - [D]_\infty = ([D]_1' - [D]_\infty).\exp(-k_1.t)$.
6) $[D]'_1 = 0{,}24$ mmol.L^{-1} et $[D]_\infty = 0{,}064$ mmol.L^{-1}.
Donc, à tout instant, la quantité ($[D](t) - [D]_\infty$) est positive. La relation précédente peut alors se mettre sous la forme : $\ln([D](t) - [D]_\infty) - \ln([D]_1' - [D]_\infty) = -k_1.t$.
D'après la loi de Beer-Lambert, $[D](t)$ est proportionnelle à l'absorbance $A(t)$ à 294 nm puisque seul le dimère absorbe à cette longueur d'onde. La courbe représentant $\ln(A(t) - A_\infty) = f(t)$ est une droite de pente $-k_1$.

5 **1) a)**

espèce	*A*	*B*	*C*	*D*
composition à *t* = 0	*a*	0	0	0
composition à *t* > 0	$a - x = a - \xi_{V1}$	$y = \xi_{V1} - \xi_{V2}$	$\xi_{V1} + \xi_{V2}$	$z = \xi_{V2}$

On en déduit : $\boldsymbol{x = y + z}$.
b) Concentration de l'acide acétique :
$[C] = \xi_{V1} + \xi_{V2} = \boldsymbol{y + 2z}$
2) a) Vitesse de disparition de *A* et d'apparition de *B* :
• $-\left(\dfrac{d[A]}{dt}\right) = v_1 = k_1.[A]$; *a* étant la concentration initiale du constituant A, : $[A](t) = a.\exp(-k_1.t)$.
Vitesse de disparition de *A* :

$$v_{dA} = -\left(\frac{d[A]}{dt}\right) = k_1.a.\exp(-k_1.t).$$

• Vitesse d'apparition de *B* : $v_{fB} = v_1$.
b) • *B* est produit par (1) et consommé par (2) :
$\left(\dfrac{d[B]}{dt}\right) = \left(\dfrac{d[B]}{dt}\right)_1 + \left(\dfrac{d[B]}{dt}\right)_2$

$= v_1 - v_2 = k_1.[A] - k_2.[B]$.

Soit : $\dfrac{d[B]}{dt} + k_2.[B] = k_1.a.\exp(-k_1.t)$.

On en tire, en utilisant le méthode indiquée dans le cours :

$[B](t) = \dfrac{k_1.a}{k_2 - k_1}.(\exp(-k_1.t) - \exp(-k_2.t))$.

• Bilan de matière : $x = y + z$; soit :
$[A](t) + [B](t) + [C](t) = [A](0) + [B](0) + [C](0) = a$.
D'où :
$[D](t) = a.\left(1 - \dfrac{(k_2.\exp(-k_1.t) - k_1.\exp(-k_2.t))}{k_2 - k_1}\right)$.

c) [*B*] passe par un maximum quand :
$\dfrac{d[B]}{dt} = \dfrac{k_1.a}{k_2 - k_1}.(-k_1.\exp(-k_1.t) + k_2.\exp(-k_2.t) = 0$

Cette dérivée s'annule en changeant de signe pour

$t = \dfrac{1}{k_1 - k_2}\ln\left(\dfrac{k_1}{k_2}\right) = t_M$ (> 0 quels que soient k_1 et k_2).

La concentration de B est alors maximale et vaut :

$$[B](t_M) = a.\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_2-k_1}}.$$

3) $[C] = [B](t) + 2\,[D](t)$

$$= a.\left(2 - \frac{(2k_2-k_1).\exp(-k_1.t) - k_1.\exp(-k_2.t)}{k_2-k_1}\right).$$

Avec $k_1 = 2\,k_2$, $[C] = 2a.(1-\exp(-k_2.t))$.

On linéarise ce résultat : $\ln\left(1 - \frac{[C]}{2a}\right) = -k_2.t$.

$\ln\left(1 - \frac{[C]}{2a}\right) = -1{,}47.10^{-3}\,t$ avec un coefficient de corrélation égal à 0,9999 : le résultat prévu en **2)** est vérifié.

$\boldsymbol{k_2 = 1{,}47.10^{-3}\ h^{-1}}$.

$k_1 = 2\,k_2$ traduit le fait que le diester possède deux sites susceptibles de réagir alors que le monoester n'en a qu'un.

$$t_M = \frac{1}{k_1-k_2}\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = \frac{1}{k_2}\ln 2 = 472\ \text{h}\ ;$$

$$[B](t_M) = a.\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_2-k_1}} = a.2^{-1} = a/2 = 0{,}25\ \text{mol.L}^{-1}.$$

6 **1) a)** Z, appelé nombre de charge ou numéro atomique, désigne le nombre de protons du noyau ; A, appelé nombre de masse est le nombre de nucléons (protons + neutrons). Le nombre de neutrons est donc donné par $(A - Z)$.

b) ${}^{226}_{88}\text{Ra} \longrightarrow {}^{222}_{86}\text{Ra} + {}^{4}_{2}\text{He}$ + énergie ; réaction d'ordre 1, avec $k = 1{,}355.10^{-11}\ \text{s}^{-1}$.

$-\left(\frac{dP}{dt}\right) = k.P$ conduit à $P(t) = P_0.\exp(-k.t)$.

c) La *période* T est donc le temps de demi-réaction du système : $T = \frac{\ln 2}{k}$.

T est caractéristique du noyau considéré (présence de k) mais ne dépend pas de la taille de l'échantillon considéré (car N_0 n'y figure pas).

2) a) La composition du système est régie par le système d'équations différentielles :

$$\frac{dN_{Xe}}{dt} + k_1.N_{Xe} = 0 \qquad (1)$$

$$\frac{dN_I}{dt} + k_2.N_I = k_1.N_{Xe} \qquad (2)$$

$$\frac{dN_{Te}}{dt} + k_2.N_I \qquad (3)$$

b) $\frac{k_1}{k_2} = \frac{T_2}{T_1} = 80$: la formation de l'iode 125 est beaucoup plus facile que sa consommation ; au début de la réaction, ${}^{125}_{53}\text{I}$ va avoir tendance à s'accumuler dans le milieu : l'approximation de l'état quasi stationnaire (A.E.Q.S.) n'est pas applicable à l'iode 125.

c) En revanche, l'A.E.C.D. est applicable : la réaction (2) impose sa vitesse à la formation de ${}^{125}_{52}\text{Te}$. Au bout d'une durée de l'ordre de $5/k_1$, ${}^{125}_{54}\text{Xe}$ a pratiquement disparu et par la suite $N_{Te} \approx N_0(1 - \exp(-k_2.t))$.

d) Compte tenu de la différence entre k_1 et k_2, on peut considérer que les deux réactions sont quasi indépendantes :

• Avant que N_I ne passe par son maximum, l'avancement de (2) est négligeable et on a :

$N_{Xe} + N_I = N_0$ et $N_{Xe} = N_0.\exp(-k_1.t) = N_0.\exp\left(-\frac{\ln 2}{T_1}.t\right)$.

$N_I / N_0 \geqslant 0{,}90$ équivaut à $N_{Xe} / N_0 \leqslant 0{,}10$;

soit $-\frac{\ln 2}{T_1}.t \leqslant -\ln 10$; soit $t \geqslant \left(\frac{\ln 10}{\ln 2}\right).T_1 = t_{90}$.

$\boldsymbol{t_{90}}$ = 59,8 h ≈ **60 h**.

• Après que N_I est passé par son maximum, la réaction (1) est pratiquement achevée et on a :

$N_{Te} + N_I \approx N_0$ et $N_I = N_0.\exp(-k_2.t) = N_0.\exp\left(-\frac{\ln 2}{T_2}.t\right)$

$N_I / N_0 \geqslant 0{,}90$ équivaut à

$-\frac{\ln 2}{T_2}.t \geqslant \ln 0{,}90$; soit $t \leqslant \left(\frac{-\ln 0{,}90}{\ln 2}\right).T_2 = t_{90} + d$.

$\boldsymbol{t_{90} + d}$ = 218,9 h ≈ **219 h**. D'où : $\boldsymbol{d}$ **≈ 159 h**.

Remarque :

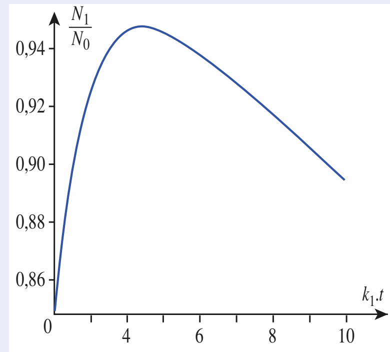
Le calcul exact peut être fait à partir de l'expression exacte de la quantité d'iode 125 ; par analogie avec la formule établie au § 4.2, on peut obtenir :

$$N_I = \frac{k_1.N_0}{k_1-k_2}.(\exp(-k_2.t) - \exp(-k_1.t)).$$

t_{90} et $(t_{90} + d)$ sont les solutions de l'équation transcendante : $\frac{k_1}{k_1-k_2}.(\exp(-k_2.t) - \exp(-k_1.t)) = 0{,}90$

La résolution grâce au logiciel Maple fournit :

$\boldsymbol{t_{90}}$ **= 65,5 h** et $\boldsymbol{(t_{90} + d)}$ **= 245,5 h** ; soit $\boldsymbol{d}$ **≈ 180 h.**



7 **1)** • Par définition de l'ordre d'une réaction :

$$v_1 = k_1.[B] = -\left(\frac{d[B]}{dt}\right)_1 = +\left(\frac{d[M]}{dt}\right)_1 ;$$

$$v_{2C} = k_{2C}.[M] = -\left(\frac{d[M]}{dt}\right)_{2C} = +\left(\frac{d[DC]}{dt}\right)_{2C} ;$$

$$v_{2T} = k_{2T}.[M] = -\left(\frac{d[M]}{dt}\right)_{2T} = +\left(\frac{d[DT]}{dt}\right)_{2T}.$$

• B ne participe qu'à la réaction (1) ; donc :

$$-\left(\frac{d[B]}{dt}\right) = -\left(\frac{d[B]}{dt}\right)_1 = v_1 = k_1.[B].$$

• M participe aux réactions (1), (2C) et (2T) ; donc :

$$\left(\frac{d[M]}{dt}\right)_{totale} = \left(\frac{d[M]}{dt}\right)_1 + \left(\frac{d[M]}{dt}\right)_{2C} + \left(\frac{d[M]}{dt}\right)_{2T}$$

$$= v_1 - v_{2C} - v_{2T}$$
$$= k_1.[B] - (k_{2C} + k_{2T}).[M].$$

• DC et DT ne sont respectivement produits que par les réactions (2C) et (2T) ; donc :

$$\left(\frac{d[DC]}{dt}\right) = \left(\frac{d[DC]}{dt}\right)_{2C} = v_{2C} = k_{2C}.[M] ;$$

$$\left(\frac{d[DT]}{dt}\right) = \left(\frac{d[DT]}{dt}\right)_{2T} = v_{2T} = k_{2T}.[M].$$

La composition du système est donc régie par le système d'équations différentielles suivant :

$$\frac{d[B]}{dt} + k_1.[B] = 0 \qquad (\alpha)$$

$$\frac{d[M]}{dt} + (k_{2C} + k_{2T}).[M] = k_1.[B] \qquad (\beta)$$

$$\frac{d[DC]}{dt} = k_{2C}.[M] \qquad (\chi)$$

$$\frac{d[DT]}{dt} = k_{2T}.[M] \qquad (\delta)$$

2) a) Les réactions étant, d'après l'énoncé, totales :

$$\boldsymbol{\lim_{t\to\infty}[B] = \lim_{t\to\infty}[M] = 0.}$$

b) $\left(\frac{d[B]}{dt}\right)_{t=0} = -k_1.b$; $\left(\frac{d[M]}{dt}\right)_{t=0} = k_1.b$;

$\left(\frac{d[DC]}{dt}\right)_{t=0} = k_{2C}.[M](0) = 0$;

$\left(\frac{d[DT]}{dt}\right)_{t=0} = k_{2T}.[M](0) = 0.$

c) $\left(\frac{d[M]}{dt}\right)_{t=0} = k_1.[B] - (k_{2C} + k_{2T}).[M]$ est positif à $t = 0$, mais est constitué d'un terme positif qui décroît et d'un terme négatif qui croît en valeur absolue : cette dérivée s'annule donc, en changeant de signe, au cours du temps, ce qui signifie que $[M]$ passe par un maximum.

Remarque : Il en est ainsi chaque fois que le système étudié ne comporte initialement que les réactifs et que les réactions sont totales : les concentrations des espèces intermédiaires passent par un maximum.

d) • $\frac{v_{2C}}{v_{2T}} = \frac{\frac{d[DC]}{dt}}{\frac{d[DT]}{dt}} = \frac{k_{2C}.[M]}{k_{2T}.[M]} = \frac{k_{2C}}{k_{2T}}$ qui est une constante indépendante du temps.

On en déduit : $\frac{[DC](t) - [DC](0)}{[DT](t) - [DT](0)} = \frac{k_{2C}}{k_{2T}}$.

Or $[DC](0) = [DT](0) = 0$. Donc, à tout instant :

$$\frac{[DC](t)}{[DT](t)} = \frac{k_{2C}}{k_{2T}}.$$

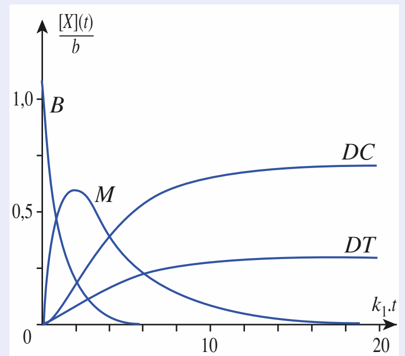
• Conservation des éléments : $\forall t$, $[B] + [M] + [DC] + [DT] = [B](0) + [M](0) + [DC](0) + [DT](0) = b$.

• Quand $t \longrightarrow \infty$, on a donc simultanément :

$$\frac{[DC]_\infty}{[DT]_\infty} = \frac{k_{2C}}{k_{2T}} \quad \text{et} \quad [DC]_\infty + [DT]_\infty = b.$$

$$[DC]_\infty = \frac{k_{2C}.b}{k_{2C}+k_{2T}} \quad \text{et} \quad [DT]_\infty = \frac{k_{2T}.b}{k_{2C}+k_{2T}}.$$

e) Les courbes du pourcentage des différents constituants, en fonction du temps, au cours de l'époxydation sont représentées ci-dessous.



$\frac{k_1}{k_{2C}} = 4{,}8$; $\frac{k_{2C}}{k_{2T}} = 2{,}4$.

On a utilisé des variables réduites : d'une part en divisant toutes les concentrations par la concentration initiale en B ; d'autre part en divisant toutes les durées par la constante de temps de la première réaction, c'est-à-dire $\frac{1}{k_1}$.

3) a) $[B](t) = b\,.\exp(-k_1\,.t)$.

b) (β) devient :

$$\frac{d[M]}{dt} + (k_{2C} + k_{2T}).[M] = k_1\,.b\,.\exp(-k_1\,.t).$$

On pose $k_2 = (k_{2C} + k_{2T})$. Cette équation peut être résolue selon la méthode de *variation de la constante* :

$$[M](t) = \frac{k_1\,.b}{(k_2 - k_1)}.(\exp(-k_1\,.t) - \exp(-k_2\,.t)).$$

c) • Dans (χ) :

$$\frac{d[DC]}{dt} = k_{2C}.\frac{k_1\,.b}{(k_2 - k_1)}.(\exp(-k_1\,.t) - \exp(-k_2\,.t))\ (\chi)$$

On en déduit, en utilisant la condition $[DC](0) = 0$:

$$[DC] = \frac{k_1\,.k_{2C}\,.b}{(k_2 - k_1)}.\left(\frac{1 - \exp(-k_1\,.t)}{k_1} - \frac{1 - \exp(-k_2\,.t)}{k_2}\right).$$

• (δ) se résout de la même manière (il suffit de remplacer k_{2D} par k_{2T}).

8 1) ${}^{210}_{83}\mathrm{Bi} \longrightarrow {}^{210}_{84}\mathrm{Po} + e^- + \bar{\nu}$ (radioactivité β^- : $\bar{\nu}$ est un antineutrino électronique) $T_1 = 5{,}02$ h.

${}^{210}_{84}\mathrm{Po} \longrightarrow {}^{206}_{82}\mathrm{Pb} + {}^{4}_{2}\mathrm{He}$ (radioactivité α) période $T_2 = 138{,}4$ jours.

2) a) $\frac{dN(\mathrm{Bi})}{dt} + \lambda_1\,.N(\mathrm{Bi}) = 0 \qquad (1)$

$$\frac{dN(\mathrm{Po})}{dt} + \lambda_2\,.N(\mathrm{Po}) = \lambda_1\,.N(\mathrm{Bi}) \qquad (2)$$

$$\frac{dN(\mathrm{Pb})}{dt} = \lambda_2\,.N(\mathrm{Po}) \qquad (3)$$

(1) s'intègre en :

$$N(\mathrm{Bi}) = N(\mathrm{Bi}).\exp(-\lambda_1\,.t) = N_0(\mathrm{Bi}).\exp\left(-\frac{\ln 2}{T_1}.t\right).$$

(2) devient :

$$\frac{dN(\mathrm{Po})}{dt} + \lambda_2\,.N(\mathrm{Po}) = \lambda_1\,.N_0(\mathrm{Bi}).\exp(-\lambda_1\,.t).$$

dont la solution, avec la condition $N_0(\mathrm{Po})(0) = N_0(\mathrm{Po})$ est :

$$N(\mathrm{Po}) = \frac{\lambda_1\,.N_0(\mathrm{Bi})}{\lambda_2 - \lambda_1}.(\exp(-\lambda_1\,.t) - \exp(-\lambda_2\,.t)) + N_0(\mathrm{Po}).\exp(-\lambda_2\,.t).$$

$N(\mathrm{Pb})$ peut être déterminée à partir de (3) ou du bilan de matière global :

$$\forall t,\ N(\mathrm{Bi}) + N(\mathrm{Po}) + N(\mathrm{Pb}) = N_0(\mathrm{Bi}) + N_0(\mathrm{Po}) + N_0(\mathrm{Pb})$$

$$N(\mathrm{Pb}) = N_0(\mathrm{Bi}).\left(1 - \exp(-\lambda_1\,.t) - \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1}.(\exp(-\lambda_1\,.t) - \exp(-\lambda_2\,.t))\right) + N_0(\mathrm{Po}).(1 - \exp(-\lambda_2\,.t)) + N_0(\mathrm{Pb})$$

b) Le polonium et le plomb étant solides, ils ne s'éliminent pas spontanément du milieu (contrairement au radon ou à l'hélium qui sont gazeux) : tout échantillon de ^{210}Bi contient donc des traces de ^{210}Po et ^{206}Pb.

c) La quantité de ^{210}Po est maximale quand $\frac{dN(\mathrm{Po})}{dt} = 0$.

Or d'après (3) : $\frac{dN(\mathrm{Po})}{dt} + \lambda_2\,.N(\mathrm{Po}) = \lambda_1\,.N(\mathrm{Bi})$.

La quantité de ^{210}Po est donc maximale quand :

$$\frac{\lambda_1.\lambda_2.N_0(\mathrm{Bi})}{\lambda_2 - \lambda_1}.(\exp(-\lambda_1\,.t) - \exp(-\lambda_2\,.t)) + \lambda_2.N_0(\mathrm{Po}).\exp(-\lambda_2\,.t) = \lambda_1\,.N_0(\mathrm{Bi}).\exp(-\lambda_1\,.t).$$

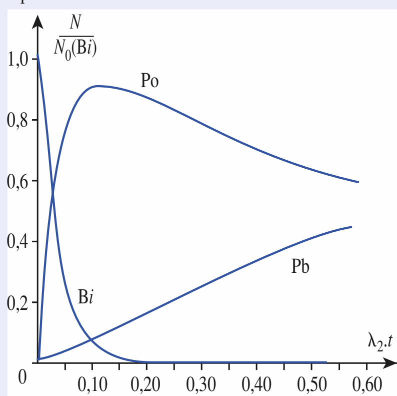
Dans l'hypothèse où : $N_0(\mathrm{Bi}) = 50\,N_0(\mathrm{Po})$:

$$\frac{50\lambda_1.\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1}.(\exp(-\lambda_1\,.t) - \exp(-\lambda_2\,.t)) + \lambda_2\,.\exp(-\lambda_2\,.t) = 50\,\lambda_1\,.\exp(-\lambda_1\,.t).$$

Soit $t = \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2}.\ln\left(\frac{50\lambda_1^2}{50\lambda_1.\lambda_2 - \lambda_2^2}\right) = t_{max}$.

De la relation : $\lambda_2\,.N(\mathrm{Po}) = \lambda_1\,.N(\mathrm{Bi})$, on tire immédiatement : $\left(\frac{N(\mathrm{Po})}{N(\mathrm{Bi})}\right)(t_{max}) = \frac{\lambda_1}{\lambda_2}$.

d) L'allure des courbes $N(\mathrm{Bi})(t)$, $N(\mathrm{Po})(t)$ et $N(\mathrm{Pb})(t)$ avec les données de la question **2) c)** et $N_0(\mathrm{Pb}) = 0{,}5\,N_0(\mathrm{Po})$ est représentée ci-dessous.



9 1) a) Par définition de l'absorbance A : $A = \log(I_0 / I_s)$.

D'après loi de Beer-Lambert : $A = \sum_i \varepsilon_i\,.\ell\,.C_i$.

Dans cette expérience : $A_t = \varepsilon\,.\ell\,.[B](t)$

2) $K^0 = \frac{[L]_{éq}}{[B]_{éq}} = \frac{[L]_\infty}{[B]_\infty} = \frac{[B_0] - [B]_\infty}{[B]_\infty} = \frac{A_0 - A_\infty}{A_\infty}$

$\boldsymbol{K^0 = 2{,}71}$.

3) a) En milieu aqueux, il y a dégénérescence par rapport à l'eau.

$$v = \left(-\frac{d[B]}{dt}\right)_{totale} = \left(-\frac{d[B]}{dt}\right)_1 + \left(-\frac{d[B]}{dt}\right)_{-1}$$

$$= v_1 - v_{-1} = k_1\,.[B] - k_{-1}\,.[L].$$

b) Au bout d'un temps très long, l'équilibre est atteint et la composition du mélange devient indépendante du temps. Alors : $v = 0 = k_1\,.[B]_\infty - k_{-1}\,.[L]_\infty$;

soit $\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[L]_\infty}{[B]_\infty} = K^0 = 2{,}71$.

4) a) B étant l'espèce suivie par spectrophotométrie, on résout l'équation différentielle pour obtenir $[B](t)$.

Effectuons un bilan de matière entre les instants de dates 0 et t :

corps	B	L
$t = 0$	$[B]_0$	0
t	$[B](t)$	$[B]_0 - [B](t)$

$$-\frac{d[B]}{dt} = +k_1\,.[B] - k_{-1}\,.([B]_0 - [B])\ ;$$

soit : $\frac{d[B]}{dt} + (k_1 + k_{-1}).[B] = k_{-1}.[B]_0$.

$$[B] = \frac{k_{-1}.[B]_0}{k_1 + k_{-1}} + \frac{k_1.[B]_0}{k_1 + k_{-1}}.\exp(-(k_1 + k_{-1}).t)$$

Les quantités $\frac{k_1\,.b}{k_1 + k_{-1}}$ et $\frac{k_{-1}\,.b}{k_1 + k_{-1}}$ sont respectivement les limites, quant t tend vers l'infini, de $[L]$ et $[B]$; ce sont donc respectivement $[L]_\infty$ et $[B]_\infty$. Alors :

$$\frac{[B] - [B]_\infty}{[L]_\infty} = \exp(-(k_1 + k_{-1}).t).$$

D'autre part : $[L]_\infty = [B]_0 - [B]_\infty$.

D'où : $\left(\frac{[B] - [B]_\infty}{[B]_0 - [B]_\infty}\right) = \exp(-(k_1 + k_{-1}).t)$.

Les concentrations étant proportionnelles aux absorbances, on obtient donc bien :

$$\ln\left(\frac{A_t - A_\infty}{A_0 - A_\infty}\right) = -(k_1 + k_{-1}).t.$$

e) On trace $\ln\left(\frac{A_t - A_\infty}{A_0 - A_\infty}\right) = f(t)$ ou on effectue une régression linéaire : $\ln(100(A_t - A_\infty)) = -9{,}00\,.10^{-3}\,.t + 2{,}55$ avec un coefficient de corrélation de 0,9986.

Alors : $(k_1 + k_{-1}) = 9{,}00\,.10^{-3}$ min^{-1} et $\frac{k_1}{k_{-1}} = K^0 = 2{,}71$.

D'où : $\boldsymbol{k_1 = 6{,}6\,.10^{-3}}$ **min^{-1} et** $\boldsymbol{k_{-1} = 2{,}4\,.10^{-3}}$ **min^{-1}**.

f) D'après la loi d'Arrhenius :

$E_a = \frac{R.T_1.T_2}{T_2 - T_1}.\ln\left(\frac{k(T_2)}{k(T_1)}\right)$; d'où $\boldsymbol{E_a = 30{,}9}$ **kJ.mol^{-1}**.

10 1) Au bout d'un temps infini, le système a atteint l'équilibre chimique et la vitesse globale est nulle :

$$k_1\,.\left(\frac{(1 - x_\infty)}{V}\right)^2 - k_2\,.\left(\frac{(x_\infty)}{2V}\right)^2 = 0$$

soit $K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{x_\infty^2}{4.(1 - x_\infty)^2} = 1{,}56.10^{-2}$.

2) Par définition de la vitesse de la réaction :

$$v = -\frac{1}{2}\frac{d[\mathrm{HI}]}{dt} = -\frac{1}{2.V}\frac{d(1 - x)}{dt} = \frac{1}{2.V}.\frac{dx}{dt}$$

Exprimons v à partir de v_1 et v_2 :

$$v = v_1 - v_2 = k_1\,.\left(\frac{1 - x}{V}\right)^2 - k_2\,.\left(\frac{x}{2.V}\right)^2$$

L'équation différentielle régissant $x(t)$ peut donc être écrite :

$$\frac{V}{2.k_1}.\frac{dx}{dt} = (1 - x)^2 - \frac{k_2}{4.k_1}.x^2$$

$$= \left|1 + x\left(\frac{1}{2.\sqrt{K}} - 1\right)\right|.\left|1 - x\left(\frac{1}{2.\sqrt{K}} + 1\right)\right|$$

Les coefficients A, B et C sont donc tels que :

$$A = \left(\frac{1}{2.\sqrt{K}} + 1\right);\ B = \left(\frac{1}{2.\sqrt{K}} - 1\right);\ C = \frac{2.k_1}{V}$$

3) L'équation différentielle :

$$\frac{dx}{(1 - A.x).(1 + B.x)} = C.\,dt$$

s'intègre en $\ln\left(\frac{1 + B.x}{1 - A.x}\right) = C.(A + B).t$

soit numériquement : $\ln\left(\frac{1 + 3.x}{1 - 5.x}\right) = 0{,}714.k_1.t$

Le tracé de $\ln((1 + 3.x)/(1 - 5.x))$ en fonction du temps fournit une droite de pente $C.(A + B)$:

k_1 s'en déduit : $\boldsymbol{k_1 = 5{,}42\,.10^{-3}}$ **mol^{-1}.L.min^{-1}**.

4) La connaissance de K et de k_1 permet le calcul de k_2 :

$\boldsymbol{k_2 = 3{,}48\,.10^{-1}}$ **mol^{-1}.L.min^{-1}**.

11 1) a) $v_d = -\frac{d[EtOH]}{dt} = \frac{d(a - x)}{dt}$.

b) On teste d'abord les ordres 0 et 1 :

• Si l'ordre est égal à 0 : $(a - x) = a - k_d\,.t$. La courbe $(a - x) = f(t)$ n'étant pas une droite, l'hypothèse est donc fausse.

• Si l'ordre est égal à 1 : $\ln(a - x)$ est fonction affine de t.

La courbe $\ln(a - x) = f(t)$ étant une droite, l'ordre est égal à 1 : $k_d = 0{,}17\ \text{min}^{-1}$.

c) Une concentration en alcool dans l'estomac de $(a - x)$ correspond à une quantité d'alcool de $(a - x).V_1$. La quantité d'alcool passé dans le sang est $x.V_1$, ce qui correspond à une concentration $y = x.V_1/V_2$.

Application numérique : D'après le tableau I, pour $t = 18$ min, $a - x = 0{,}2\ \text{mol.L}^{-1}$; soit $x = 3{,}8\ \text{mol/L}^{-1}$.

$y(18\ \text{min}) = x.V_1/V_2 = 3{,}8.0{,}25/40 = \mathbf{20{,}024\ mol.L^{-1}}$.

d) La vitesse v_a d'apparition de l'alcool dans le sang est, par définition : $v_a = \dfrac{d[EtOH]_{sang}}{dt} = \dfrac{dy}{dt}$.

De la relation entre x et y, on tire :

$$v_a = \frac{dy}{dt} = \frac{V_1}{V_2}.\frac{dx}{dt} = \frac{V_1}{V_2}.v_d.$$

2) a) $v_{0x} = -\dfrac{dy}{dt}$.

b) $y = f(t)$ est une droite décroissante : la réaction d'oxydation est d'ordre 0 par rapport à l'alcool.

Cette droite a pour équation, avec les unités (mmol.L^{-1} et h) : $y = (50 - 4{,}35.t)$. D'où : $\mathbf{k_{ox} = 4{,}35.10^{-3}\ mol.L^{-1}.h^{-1}}$.

3) a) $\left(\dfrac{dy}{dt}\right)_{global} = \left(\dfrac{dy}{dt}\right)_{apparition} + \left(\dfrac{dy}{dt}\right)_{oxydation}$

$$= v_a - v_{ox} = \frac{V_1}{V_2}.v_d - v_{ox}.$$

$$\left(\frac{dy}{dt}\right) = \frac{V_1}{V_2}.k_d.(a - x) - k_{ox}.$$

La réaction de passage de l'alcool dans le sang est du premier ordre par rapport à l'alcool ; donc :

$(a - x) = a.\exp(-k_d.t)$.

D'où : $\left(\dfrac{dy}{dt}\right) = \dfrac{V_1}{V_2}.k_d.a.\exp(-k_d.t) - k_{ox}$.

qui s'intègre en : $y = -\dfrac{V_1}{V_2}.a.\exp(-k_d.t) - k_{ox}.t + C^{te}$.

La condition $y(0) = 0$ permet la détermination de Cte :

$$\mathbf{y = a.\frac{V_1}{V_2}.(1 - \exp(-k_d.t)) - k_{ox}.t.}$$

b) En exprimant les durées en minutes (convertir k_{ox}) et les concentrations en mmol.L^{-1} :

$\dfrac{V_1}{V_2}.a = 30\ \text{mmol.L}^{-1}$; $\mathbf{k_{ox} = 0{,}0725\ mmol.L^{-1}.min^{-1}}$.

$$y = a.\frac{V_1}{V_2}.(1 - \exp(-k_d.t)) - k_{ox}.t$$

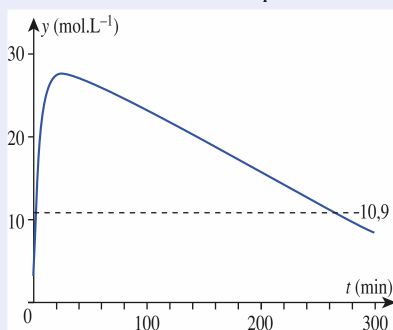
$$= (30.(1 - \exp(-0{,}17.t)) - 0{,}0725.t)\ \text{mmol.L}^{-1}.$$

y est maximal quand $\left(\dfrac{dy}{dt}\right)$ s'annule en changeant de signe (on vérifie qu'elle est positive avant et négative après cet instant), soit pour $t = \dfrac{1}{k_d}.\ln\left(\dfrac{k_d.V_1.a}{k_{ox}.V_2}\right) = 25{,}34$ min ;

$\mathbf{t(y_{max}) = 25{,}3\ min.}$

À cet instant, $y = 27{,}7\ \text{mmol.L}^{-1}$ (ce qui représente à peu près $1{,}3\ \text{g.L}^{-1}$).

Concentration en alcool dans le sang en fonction du temps



c) Pour résoudre l'équation transcendante : $y(t) = y_{lim}$, une méthode graphique est possible à partir de la courbe $y(t)$. On peut aussi simplifier la résolution compte tenu des ordres de grandeur : la valeur de t solution de l'équation est bien sûr supérieure à $t(y_{max})$; or $\exp(-k_d.t(y_{max})) = 0{,}015$, qui est pratiquement négligeable devant 1. L'équation à résoudre peut donc se simplifier en : $y_{lim} = a.\dfrac{V_1}{V_2}.k_{ox}.t$.

On obtient ainsi :

$\mathbf{y \leqslant y_{lim} = 10{,}9\ mmol.L^{-1}}$ **pour** $\mathbf{t \geqslant 264\ min}$ **;**

soit $\mathbf{t \geqslant 4{,}4\ h}$.

Remarque : Pour $t = 264$ min, $\exp(-k_d.t) = 3{,}2.10^{-20}$. On vérifie la validité de l'approximation faite.

12 **1)** $-\dfrac{d[o]}{dt} = (k_{om} + k_{op}).[o]$;

$$\frac{d[m]}{dt} = k_{om}.[o] + k_{pm}.[p] - k_{mp}.[m] ;$$

$$\frac{d[p]}{dt} = k_{op}.[o] + k_{mp}.[m] - k_{pm}.[p].$$

2) $[o](t) = [o]_0.\exp(-(k_{om} + k_{op}).t)$.

3) a) $\dfrac{d[m]}{dt} = k_{om}.[o] + k_{pm}.[p] - k_{mp}.[m]$.

Or à tout instant : $[m] + [p] = [o]_0 - [o]$.

Donc : $\dfrac{d[m]}{dt} + (k_{pm} + k_{mp}).[m]$

$$= (k_{om} - k_{pm}).[o] + k_{pm}.[o]_0.$$

En utilisant l'expression de $[o](t)$, on obtient :

$\dfrac{d[m]}{dt} + (k_{pm} + k_{mp}).[m]$

$$= ((k_{om} - k_{pm}).\exp(-(k_{om} + k_{op}).t) + k_{pm}).[o]_0.$$

De même : $\dfrac{d[p]}{dt} + (k_{pm} + k_{mp}).[p]$

$$= ((k_{op} - k_{mp}).\exp(-(k_{om} + k_{op}).t) + k_{mp}).[o]_0.$$

b) L'équation sans second membre :

$\dfrac{d[m]}{dt} + (k_{pm} + k_{mp}).[m] = 0$ a pour solution générale :

$\lambda.\exp(-(k_{pm} + k_{mp}).t)$.

En utilisant la « méthode de variation de la constante », on obtient la solution générale de (2) :

$$[m](t) = \left(\frac{(k_{om} - k_{pm})}{(k_{pm} + k_{mp}) - (k_{om} + k_{op})}.\exp(-(k_{om} + k_{op}).t) + \frac{k_{pm}}{k_{pm} + k_{mp}}\right).[o]_0 + \mu.\exp(-(k_{pm} + k_{mp}).t).$$

L'utilisation de la condition $[m](0) = 0$ permet la détermination de μ. D'où le résultat demandé :

$$\frac{[m]}{[o]_0} = \frac{k_{pm}}{k_{pm} + k_{mp}}.[1 - \exp - (k_{pm} + k_{mp}).t] + \frac{(k_{om} - k_{pm})}{k_{om} + k_{op} - k_{pm} - k_{mp}}.[\exp(-(k_{pm} + k_{mp}).t) - \exp(-(k_{om} + k_{op}).t)].$$

De même :

$$\frac{[p]}{[o]_0} = \frac{k_{mp}}{k_{pm} + k_{mp}}.[1 - \exp - (k_{pm} + k_{mp}).t] + \frac{(k_{op} - k_{mp})}{k_{om} + k_{op} - k_{pm} - k_{mp}}.[\exp(-(k_{pm} + k_{mp}).t) - \exp(-(k_{om} + k_{op}).t)].$$

4) Quand t est suffisamment voisin de 0, on utilise un DL de $\exp(-x)$ au premier ordre : $\exp(-x) \approx 1 - x$:

$\dfrac{[m]}{[o]_0} \approx k_{om}.t$, $\dfrac{[p]}{[o]_0} \approx k_{op}.t$; donc $\dfrac{[m]}{[p]} \approx \dfrac{k_{om}}{k_{op}}$.

Quand t tend de 0 vers $+\infty$, $\dfrac{[m]}{[o]_0} \longrightarrow \dfrac{k_{pm}}{k_{pm} + k_{mp}}$; $\dfrac{[p]}{[o]_0} \longrightarrow \dfrac{k_{mp}}{k_{pm} + k_{mp}}$; donc $\dfrac{[m]}{[p]} \longrightarrow \dfrac{k_{pm}}{k_{mp}}$;

Le « produit cinétique » est obtenu « aux temps courts » ; or pour t voisin de 0, le graphique expérimental montre que le quotient $\dfrac{[m]}{[p]}$ est inférieur à 1 : l'isomère *para* est donc le « produit cinétique ».

Quand t tend vers $+\infty$, le système parvient à l'équilibre ; le graphique montre que le quotient $\dfrac{[m]}{[p]}$ est alors supérieur à 1 : l'isomère *méta* est donc le « produit thermodynamique ».

e) Le rapport $\dfrac{k_{om}}{k_{op}}$ est égal au rapport des pentes des tangentes à l'origine aux courbes $[m](t)$ et $[p](t)$; le rapport $\dfrac{k_{mp}}{k_{pm}}$ est égal au rapport des asymptotes des courbes $[p](t)$ et $[m](t)$.

f) Le schéma cinétique proposé n'est pas en accord total avec les courbes expérimentales. En effet, d'après ce schéma, la concentration d'équilibre en isomère *ortho* devrait être nulle, ce qui est contraire à l'expérience. En réalité , l'équilibre entre m et p impose également l'équilibre entre les trois isomères et le schéma correct devrait faire intervenir les réactions inverses $p \longrightarrow o$ et $m \longrightarrow o$.

13 **1) a)** D'après les bilans des deux réactions :

constituants	$[A](t)$	$[X](t)$	$[B](t)$	$[C](t)$
$t = 0$	a		b	0
$t > 0$	$a - 2\xi_{V1}$	$\xi_{V1} - \xi_{V2}$	$b - \xi_{V2}$	$2\,\xi_{V2}$

Donc : $\forall t$, $[A]/2 + [X] + [B] + [C] = a/2 + b$.

Par définition de l'ordre d'une réaction :

$$v_1 = k_1.[A]^2 = -\frac{1}{2}\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_1 = +\left(\frac{d[X]}{dt}\right)_1 ;$$

$$v_2 = k_2.[B].[X] = -\left(\frac{d[X]}{dt}\right)_2 = -\left(\frac{d[B]}{dt}\right)_2 = +\frac{1}{2}\left(\frac{d[C]}{dt}\right)_2.$$

La composition du système est donc régie par le système d'équations différentielles suivant :

$$\frac{d[A]}{dt} + 2k_1.[A]^2 = 0 \qquad (\alpha)$$

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1.[A]^2 - k_2.[X].[B] \qquad (\beta)$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{2}\frac{d[C]}{dt} = k_2.[X].[B] \qquad (\chi)$$

2) a) Limites de $[A]$, $[X]$, $[B]$ et $[C]$ quand t tend vers l'infini :

Les réactions étant, d'après l'énoncé, totales, les réactifs limitants sont entièrement consommés :

– Pour la réaction (1), A, seul réactif, est donc nécessairement limitant : $\mathbf{\lim_{t\to\infty} [A] = 0}$.

– Pour la réaction (2), les réactifs sont X et B ; la concentration maximale de X étant $a/2$.

Trois cas peuvent se présenter :

• $a/2 > b$: B est limitant ; $(\xi_{V2})_{max} = b$. Donc : $\mathbf{\lim_{t\to\infty} [B] = 0}$ **;** $\mathbf{\lim_{t\to\infty} [X] = a/2 - b}$ **;** $\mathbf{\lim_{t\to\infty} [C] = 2b}$.

• $a/2 = b$: le mélange est stœchiométrique ;

$\mathbf{\lim_{t\to\infty} [B] = \lim_{t\to\infty} [X] = 0}$ **;** $\mathbf{\lim_{t\to\infty} [C] = a = 2b}$.

• $a/2 < b$: X est limitant ; $(\xi_{V2})_{max} = a/2$.

Donc :
$\lim_{t\to\infty}[X] = 0$; $\lim_{t\to\infty}[B] = b - a/2$; $\lim_{t\to\infty}[C] = a$.

b) À $t = 0$: $\frac{d[A]}{dt} = -2k_1.a^2$ (α)

$\frac{d[X]}{dt} = +k_1.a^2$ (β)

$-\frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d[C]}{dt} = 0$ (χ)

c) $\left(\frac{d[X]}{dt}\right) = k_1.[A]^2 - k_2.[X].[B]$ est positif à $t = 0$ mais est constitué d'un terme positif qui décroît et d'un terme négatif qui croît en valeur absolue : cette dérivée s'annule donc, en changeant de signe, au cours du temps, ce qui signifie que [X] passe par un maximum.

4) $a/2 < b$: X est limitant ; $(\xi_{v2})_{max} = a/2$. Donc :
$\lim_{t\to\infty}[X] = 0$; $\lim_{t\to\infty}[B] = b - a/2$; $\lim_{t\to\infty}[C] = a$.
X constitue un *intermédiaire réactionnel*.

5) Les échelles de temps caractéristiques de ces deux réactions sont données par $\theta_1 = 1/k_1.a = 0{,}25$ min et $\theta_2 = 1/k_2.b = 0{,}0833$ min, soit $\theta_1/\theta_2 = 30$. Ce rapport est suffisamment grand pour que l'on puisse utiliser l'A.E.Q.S. pour l'intermédiaire réactionnel X.

6) a) Pour appliquer l'approximation des états quasi stationnaires à l'espèce X, il faut que $v_{dA} \approx v_{fC}$.

b) Initialement $v_{dA} > 0$ tandis que v_{fC} est nul. Par la suite v_{dA} diminue car $[A]$ diminue tandis que v_{fC} augmente car $[X]$ augmente. Il faut donc attendre un certain temps pour obtenir $v_{dA} \approx v_{fC}$.

c) Non, car selon la valeur du quotient a/b, l'espèce X sera un produit ou un intermédiaire.

d) La courbe 1 montre que $[X](t)$ est presque toujours négligeable devant deux au moins des trois concentrations $[A](t)$, $[B](t)$ et $[C](t)$. Ceci est confirmé par la courbe (2) qui montre la valeur maximale de $[X](t)$ très inférieure à a et b.
La courbe 3 montre que la vitesse de formation de $[X](t)$ devient négligeable devant v_1 et v_2 dès que $t > 0{,}2$ s.

14 **1)** $k_1^i.C_{Ni}^i.C_L^i - k_{-1}^i.C_{NiL}^i = 0$

2) a) Soit $\xi_V(t)$ l'avancement volumique de la réaction et $\xi_{V\infty}$ l'avancement à l'équilibre.

$\delta C(t) = \delta C_{NiL}(t) = C_{NiL}(t) - C_{NiL}^f$
$= (C_{NiL}^i + \xi_v) - (C_{NiL}^i + \xi_{v\infty}) = (\xi_v - \xi_{v\infty})$
$\delta C_{Ni}(t) = C_{Ni}(t) - C_{Ni}^f = (C_{Ni}^i - \xi_v) - (C_{Ni}^i - \xi_{v\infty})$
$= -\delta C(t)$; de même : $\delta C_L(t) = -\delta C(t)$.

b) $\frac{dC_{NiL}}{dt} = \frac{d\delta C_{NiL}}{dt} = k_1.(C_{Ni}^f - \delta C).(C_L^f - \delta C) - k_{-1}.(C_{NiL}^f + \delta C)$

À l'équilibre : $k_1.C_{Ni}^f.C_L^f - k_{-1}.C_{NiL}^f = 0$

D'où : $\frac{d\delta C}{dt} = k_1.(\delta C^2 - \delta C(C_{Ni}^f + C_L^f)) - k_{-1}.\delta C$

Au premier ordre en δC :
$\frac{d\delta C}{dt} \approx -\delta C.(k_1.(C_{Ni}^f + C_L^f) + k_{-1}) = \frac{-\delta C}{t_R}$
qui s'intègre en $\delta C(t) = \delta°C.\exp(-t/t_R)$
avec $t_R = \frac{1}{(k_1.(C_{Ni}^f + C_L^f) + k_{-1})}$.

d) Spectrophotométrie car le complexe est coloré.

3) a) L'un des deux termes de $(C_{Ni}^f + C_L^f)$ est grand et l'approximation est meilleure.

b) $k_1 = 9{,}3.10^2$ mol^{-1}.L.s^{-1} ; $k_{-1} = 0{,}43$ s^{-1}.

4) Il faut que le temps nécessaire pour que la perturbation se propage dans tout le système soit négligeable par rapport au temps de relaxation du système : il faut donc utiliser un faible volume de solution.

15 **1) a)** $\frac{dx}{dt} = k.x$ qui s'intègre en : $x = x_0.\exp(-k.t)$.

b) $x(t) = 0{,}99.x_0$ pour $t = \frac{1}{k}.\ln\left(\frac{100}{99}\right) = 1\,436$ s ≈ 24 min.

2) a) D'après la loi de Beer-Lambert :
$y_0 = \frac{D_0}{\varepsilon.d} = \frac{0{,}765}{16\,630.1} = 46{,}0$ µmol.L^{-1}.

b) $\frac{dx}{dt} = k_1.y - k_2.x$. Or, à tout instant: $x(t) + y(t) = y_0$.

Donc : $\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2).x + k_1.y_0$, qui s'intègre, compte tenu de $x(0) = 0$, en $x = \frac{k_1.y_0}{k_1 + k_2}.(1 - \exp(-(k_1 + k_2).t))$.

c) En régime photostationnaire, $\frac{dx}{dt} = k_1.y_\infty - k_2.x_\infty = 0$.

Donc : $\frac{k_2}{k_1} = \frac{y_\infty}{x_\infty} = 0{,}219$.

d) D'après la loi de Beer-Lambert : $A = \varepsilon.d.y$ et $A_0 = \varepsilon.d.y_0$.
Or $y(t) = y_0 - x(t) = \frac{y_0}{k_1 + k_2}.(k_2 + k_1.\exp(-(k_1 + k_2).t))$.

Posons $K = \frac{y_\infty}{x_\infty} = \frac{k_2}{k_1}$.

$\frac{y}{y_0} = \frac{D}{D_0} = \frac{1}{1+K}.(K + \exp(-(1+K).k_1.t))$;

soit $k_1.t = \frac{-1}{(1+K)}.\ln\left((1+K).\frac{D}{D_0} - K\right)$.

On trace $-\ln\left((1+K).\frac{D}{D_0} - K\right)$ en fonction de t (ou on effectue une régression linéaire sur ces deux quantités) : le coefficient de corrélation est égal à 0,9997). On en déduit :
$k_1 = 6{,}96.10^{-3}$ s^{-1} ; $k_2 = 1{,}53.10^{-3}$ s^{-1}.

4) a) Soit N_T le nombre de molécules de T dans la cellule de volume V ; si $\mathcal{N}_A$ représente la constante d'Avogadro :
$N_T = \mathcal{N}_A.V.y = \mathcal{N}_A.V.\frac{D}{\varepsilon.d}$

Vitesse initiale de disparition de T (en molécules par seconde) : $-\left(\frac{dN_T}{dt}\right)_{t=0} = -\mathcal{N}_A.V.\left(\frac{dy}{dt}\right)_{t=0}$.

Or d'après **3) a)** : $-\left(\frac{dy}{dt}\right)_{t=0} = k_1.y_0$. Donc :

$-\left(\frac{dN_T}{dt}\right)_{t=0} = \mathcal{N}_A.V.k_1.y_0 = 5{,}4.10^{14}$ molécules.s^{-1}.

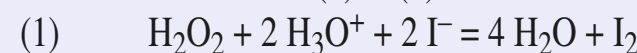
b) Soit Φ_d le flux photonique sortant de la cellule : $\Phi_d = \Phi_0.10^{-\varepsilon.y_0.d} = 5{,}5.10^{14}$ photons.s^{-1}.
Le flux absorbé est donc :
$\Phi_a = \Phi_0 - \Phi_d = 4{,}85.10^{15}$ photons.s^{-1}.

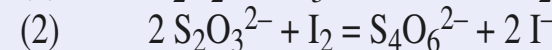
D'où : $\varphi_{T\to C} = \frac{-1}{\Phi_a}\left(\frac{dN_T}{dt}\right)_{t=0} = 0{,}11$; soit $\varphi_{T\to C} = 11$ %.

16 **1)** Dans les conditions de l'expérience, la réaction d'équation $2\,S_2O_3^{2-} + I_2 = S_4O_6^{2-} + 2\,I^-$ est quasi instantanée.

2) Dans les mêmes conditions, la réaction d'équation $H_2O_2 + 2\,H_3O^+ + 2\,I^- = 4\,H_2O + I_2$ est lente.

3) a) $V_0 = 513$ mL ; $[I^-]_0 = 19{,}49$ mmol.L^{-1} ; $[S_2O_3^{2-}]_0 = 3{,}90$ mmol.L^{-1} ; $[H_2O_2]_0 = 19{,}26$ mmol.L^{-1}.
À partir de son état initial, le système est le siège des deux réactions *successives* (1) et (2) :


(1) $H_2O_2 + 2\,H_3O^+ + 2\,I^- = 4\,H_2O + I_2$

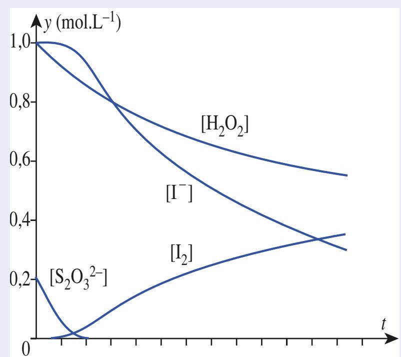

(2) $2\,S_2O_3^{2-} + I_2 = S_4O_6^{2-} + 2\,I^-$

L'étape cinétiquement déterminante est la réaction lente (1).

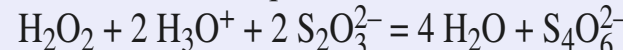
b) L'A.E.Q.S. est applicable à $[I_2]$ car I_2 est formé par une réaction *difficile* et consommé par une réaction *facile*. Cette approximation est valable tant que $S_2O_3^{2-}$, qui est le réactif limitant du système, est présent.

c) Tant que $S_2O_3^{2-}$ est présent, I_2 est réduit au fur et à mesure de sa formation par (1) et la solution reste incolore. L'apparition de la couleur bleue signale que le thiosulfate a été entièrement oxydé. La coloration de la solution s'intensifie puisque $[I_2]$ augmente grâce à la réaction (1).

d) Représentation qualitative des concentrations en fonction du temps.



4) Si l'on néglige la concentration stationnaire en $[I_2]$ et que l'on considère l'ajout de thiosulfate comme quasi instantané, $[I^-]$ est pratiquement constant et égal à $[I^-]_0$.
Si la réaction (1) admet un ordre :
$v_1 = k_1.[H_2O_2]^\alpha.[I^-]^\beta.[H^+]^\gamma$.
Dans le système étudié, $[I^-] \approx [I^-]_0$ et $[H^+]_0 \approx [H^+]_0$, donc :
$v_1 = k_{app}.[H_2O_2]^\alpha$ avec $k_{app} = ([I^-]_0)^\beta.([H^+]_0)^\gamma$.
v_1 ne dépend plus que de $[H_2O_2]$ que l'on peut déterminer : soit t_k la date de réapparition de la couleur bleue après le k-ième ajout de thiosulfate ; la quantité totale de thiosulfate ajouté est : $n_{ajouté}(S_2O_3^{2-}) = 2k$ mmol.
D'après le bilan de la séquence (1) + (2) :


$H_2O_2 + 2\,H_3O^+ + 2\,S_2O_3^{2-} = 4\,H_2O + S_4O_6^{2-}$

la quantité d'eau oxygénée restant à t_k est alors :
$n_{H_2O_2}(t_k) = (9{,}88 - k)$ mmol
Sa concentration est alors :
$[H_2O_2](t_k) = \left(\frac{9{,}88 - k}{511 + 2k}\right).10^3$ mol.L^{-1}.

5) Pour vérifier, que α est égal à 1, on trace ou on fait une régression linéaire entre $\ln([H_2O_2])$ et t. Le coefficient de corrélation étant très proche de 1, en valeur absolue, l'hypothèse est vérifiée.

Chapitre 5

1 **1)** Processus trop complexe et molécularité trop grande : **a)**, **e)** **h)**.
Processus trop complexe : **d)** ; **j)**.
Coefficients non entiers : **f)**.

2) b) : $k.[CH_3].[Br]$; **c)** : $k.[CH_3CH_3].[Br]$; **g)** : $k.[NH_2].[H]$; **i)** : $k.[Br]^3$.

2 **1)** Propane : $CH_3CH_2CH_3$; éthoxyéthane : $CH_3CH_2OCH_2CH_3$; dichlorométhane CH_2Cl_2 .
2) *Propane :*
• par rupture de C–C : $^{\bullet}CH_3$ et $^{\bullet}CH_2CH_3$;
• par rupture de C–H : $H^{\bullet}$ et $^{\bullet}CH_2CH_2CH_3$ ou $H^{\bullet}$ et $CH_3C^{\bullet}HCH_3$
Oxyde de diéthyle :
• par rupture de C–H : $H^{\bullet}$ et $^{\bullet}CH_2CH_2OCH_2CH_3$ ou $H^{\bullet}$ et $CH_3C^{\bullet}HOCH_2CH_3$;
• par rupture de C–C : $^{\bullet}CH_3$ et $^{\bullet}CH_2OCH_2CH_3$;
• par rupture de C–O : $CH_3CH_2O^{\bullet}$ et $^{\bullet}CH_2CH_3$;
dichlorométhane :
• par rupture de C–H : $H^{\bullet}$ et $^{\bullet}CHCl_2$;
• par rupture de C–Cl : $Cl^{\bullet}$ et $^{\bullet}CH_2Cl$

3 **1)** Oxyde de diméthyle : CH_3OCH_3 :
• par rupture de C–H (1) : $H^{\bullet}$ et $^{\bullet}CH_2OCH_3$;
• par rupture de C–O (2) : $CH_3O^{\bullet}$ et $^{\bullet}CH_3$.
2) $\dfrac{k_1}{k_2} = \exp\left(\dfrac{E_{a2} - E_{a1}}{R\,.\,T}\right) = 9\,.\,10^{-6}$
3) 298 K : $k_2 = 1{,}8\,.\,10^{-45}\ s^{-1}$;
$\tau_{1/2} = \dfrac{\ln 2}{k_2} = 3{,}9\,.\,10^{44}$ s ! >> âge de l'Univers.
673 K : $k_2 = 2{,}7\,.\,10^{-11}\ s^{-1}$; $\tau_{1/2} = 2{,}5\,.\,10^{10}\ s \approx 8$ siècles .
CH_3OCH_3 est stable dans ces conditions.

4 **a)** $E_r = -E_{C—C} = -345\ kJ\,.\,mol^{-1}$.
b) $E_r = +E_{C—H} - E_{O—H} = +48\ kJ\,.\,mol^{-1}$.
c) $E_r = +E_{O=O} - E_{O—H} = +35\ kJ\,.\,mol^{-1}$.

5 **2)** $h\,.\,\nu \geqslant D_{Cl_2}$.
3) $\nu_{lim} = 6{,}1\,.\,10^{14}$ Hz ; $\lambda_{lim} = 493$ nm ; bleu vert.
Remarque : La relation entre D_{AB} et ν n'est qu'approchée car la photolyse fait intervenir un état électroniquement excité de la molécule *(cf. doc. 10 du cours)*.

6 **1)** Br_2 n'absorbe pas le rouge : ses vapeurs apparaissent donc rouges.
2) (1) Br_2 + photon ⟶ 2 $Br^{\bullet}$ car les photons bleus ($\lambda = 470$ nm) sont absorbés et suffisamment énergétiques.
(2) 2 $Br^{\bullet}$ + Br_2 ⟶ Br_2 + Br_2
3) Au début, (1) forme $Br^{\bullet}$ mais (2) reste très faible donc $[Br^{\bullet}]$ croît ; cette croissance est de moins en moins rapide car v_2 augmente alors que v_1 diminue. L'état photostationnaire est atteint quand $v_2 = v_1$: les deux réactions se compensent. $v_1 = k_1\,.\,\Phi\,.\,[Br_2]$; $v_2 = k_2\,.\,[Br^{\bullet}]^2\,.\,[Br_2]$
alors $[Br^{\bullet}] = \sqrt{\dfrac{k_1\,.\,\Phi}{k_2}}$.
4) $[Br^{\bullet}]$ est multiplié par $2^{1/2}$.

7 **1)** v_0 varie quand [Ar] varie donc Ar participe à la réaction.
2) Tracé de $\ln(v_0) = f([I^{\bullet}]_0)$ à [Ar] fixé : ordre 2 par rapport à $I^{\bullet}$. Tracé de $\ln(v_0) = f([Ar])$ à $[I^{\bullet}]_0$ fixé : ordre 1 par rapport à Ar.
3) $k = 8{,}6\,.\,10^9\ mol^{-2}\,.\,L^2\,.\,s^{-1}$.

8 **1)** Éthane et propanone ; la présence de O–O caractérise un peroxyde.
2) Non, car elle ne comporte aucune séquence fermée.
3) $-\dfrac{d[ROOR]}{dt} = v_1$; $\dfrac{d[C_2H_6]}{dt} = v_3$; $\dfrac{d[(CH_3)_2CO]}{dt} = v_2$; non.
4) (α) $\dfrac{d[^{\bullet}CH_3]}{dt} = v_2 - 2\,v_3 \approx 0$;
(β) $\dfrac{d[(CH_3)_3CO^{\bullet}]}{dt} = 2v_1 - v_2 \approx 0$.
Alors : $-\dfrac{d[ROOR]}{dt} = \dfrac{d[C_2H_6]}{dt} = \dfrac{1}{2}\,\dfrac{d[(CH_3)_2CO]}{dt} = v$;
$v = v_1 = k_1\,.\,[ROOR]^1$.
5) La liaison la plus fragile est O–O.

9 **1)** Molécularité trop élevée (4) ; processus trop complexes : cassure de 4 liaisons et formation de 5 liaisons.
2) $\dfrac{d[H_2O]}{dt} = 2\,v_3$
Or l'étape (2) est cinétiquement déterminante donc :
$$v_3 = v_2 = k_2\,.\,[N_2O_2]\,.\,[H_2]$$
À tout instant : $v_1 \approx v_{-1}$ soit $k_1\,.\,[NO]^2 = k_{-1}\,.\,[N_2O_2]$;
d'où : $[N_2O_2] = k_1\,.\,[NO]^2/k_{-1}$:
$$\frac{d[H_2O]}{dt} = \frac{2k_1\,.\,k_2}{k_{-1}}\,.\,[H_2]\,.\,[NO]^2$$

10 **1)** (1) : initiation ; (2) : transfert ; (3) + (4) : propagation ; (5) : terminaison. *ROOR* : initiateur.
2) La vitesse v de disparition du propanal P s'écrit :
$-\dfrac{d[P]}{dt} = v_2 + v_4 = k_2\,.\,[P] + k_4\,.\,[P]\,.\,[^{\bullet}C_2H_5]$
A.E.Q.S. pour les concentrations des intermédiaires réactionnels : $RO^{\bullet}$, $C_2H_5^{\bullet}$ (noté $Et^{\bullet}$) et $C_2H_5CO^{\bullet}$.
$\dfrac{d[RO^{\bullet}]}{dt} = 2\,v_1 - v_2 \approx 0$; $\dfrac{d[Et^{\bullet}]}{dt} = v_3 - v_4 - 2v_5 \approx 0$;
$\dfrac{d[C_2H_5^{\bullet}CO]}{dt} = v_2 - v_3 + v_4 \approx 0.$
$v = -\dfrac{d[P]}{dt} \approx 2k_1\,.\,[ROOR] + k_4\,.\,\sqrt{\dfrac{k_1}{k_5}}\,.\,[P]\,.\,[ROOR]^{1/2}.$
La réaction n'admet pas d'ordre.
3) $v = -\dfrac{d[P]}{dt} \approx k_4\,.\,\sqrt{\dfrac{k_1}{k_5}}\,.\,[P]\,.\,[ROOR]^{1/2}$
Le bilan principal correspond à la phase de propagation :
$$C_2H_5CHO = C_2H_6 + CO$$
Le bilan mineur correspond aux phases d'amorçage, de transfert et de rupture :

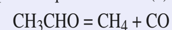
$$ROOR + 2\,C_2H_5CHO = 2\,ROH + 2\,CO + C_2H_6 + C_2H_4$$

11 **1)** $(CH_3)_3C–O–N=O$
2) (2) montre que $RO^{\bullet}$ est $(CH_3)_3C–O^{\bullet}$.
3) Non, car elle ne comporte aucune séquence fermée.
Bilan de (1) + (2) + (3) :

$$(CH_3)_3C–ONO = CH_3COCH_3 + CH_3NO$$
4) $-\dfrac{d[RONO]}{dt} = v_1$; $\dfrac{d[CH_3NO]}{dt} = v_3$; $\dfrac{d[CH_3CO]}{dt} = v_2$
D'après l'A.E.Q.S : $v_3 = v_2 = v_1 = k_1\,.\,[RONO]^1$

12 **1)** $Co^{3+} + Fe^{2+} \longrightarrow Co^{2+} + Fe^{3+}$
2) a) $v = k\,.\,[Co^{3+}]\,.\,[Fe^{2+}]$
b) La courbe $1/[Fe^{2+}] = f(t)$ est une droite de pente $k = 80\ mol^{-1}\,.\,L\,.\,s^{-1}$.
3) $+\dfrac{d[Fe^{3+}]}{dt} = k_1\,.\,[Co^{3+}]\,.\,[Fe^{2+}] + k_3\,.\,[CoOH^{2+}]\,.\,[Fe^{2+}]$
Or, d'après K_2 : $[CoOH^{2+}] = \dfrac{K_2\,.\,[Co^{2+}]}{[H^+]}$.
$+\dfrac{d[Fe^{3+}]}{dt} = \left(k_1 + \dfrac{k_3\,.\,K_2}{[H^+]}\right)\,.\,[Co^{3+}]\,.\,[Fe^{2+}]$;
$a = k_1$ et $b = k_3\,.\,K_2$.

13 **1)** $A = B + C$.
2) $\dfrac{d[A^*]}{dt} = v_1 - (v_{-1} + v_2) \approx 0$, soit :
$$k_1\,.\,[A]^2 - [A^*]\,.\,(k_{-1}\,.\,[A] + k_2) \approx 0$$
et $$[A^*] = \frac{k_1\,.\,[A]^2}{(k_{-1}[A] + k_2)}$$
3) $-\dfrac{d[A]}{dt} = v_1 - v_{-1}$; $\dfrac{d[B]}{dt} = \dfrac{d[C]}{dt} = v_2$.
D'après l'A.E.Q.S. : $v_1 - v_{-1} = v_2$.
$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{k_1\,.\,k_2[A]^2}{(k_{-1}\,.\,[A] + k_2)}$$
4) La pression P est proportionnelle à la concentration en molécules : quand P croît, il en est de même de $k_{-1}\,.\,[A]$; si $k_{-1}\,.\,[A]$ est suffisamment grand par rapport à k_2, $v \approx \dfrac{k_1\,.\,k_2}{k_{-1}}\,.\,[A]$; sous très faible pression, $v \approx k_1\,.\,[A]^2$.
5) Sous forte pression, $E_a = E_{a1} + E_{a2} - E_{a-1}$; sous très faible pression, $E_a = E_{a1}$.

14 **1)** $^{\bullet}R_1 = {^{\bullet}CHO}$; $^{\bullet}R_2 = {^{\bullet}CH_3}$; $^{\bullet}R_3 = H^{\bullet}$; $^{\bullet}R_4 = CH_3CO$.
2) Propagation par la séquence fermée (4) + (5) de bilan :

$$CH_3CHO = CH_4 + CO$$
3) (1) : amorçage ; (2) + (3) : transfert ; (4) + (5) : propagation ; (6) terminaison.
4) La vitesse v de disparition de l'éthanal E s'écrit :
$v = -\dfrac{d[E]}{dt} = v_1 + v_3 + v_5$
$= k_1\,.\,[E] + k_3\,.\,[E]\,.\,[^{\bullet}CH_3] + k_5\,.\,[E]\,.\,[H^{\bullet}]$
L'A.E.Q.S. pour les concentrations des intermédiaires réactionnels :
(α) : $\dfrac{d[^{\bullet}CH_3]}{dt} = v_1 + v_4 - v_5 - 2v_6 \approx 0$
(β) : $\dfrac{d[^{\bullet}CHO]}{dt} = v_1 - v_2 \approx 0.$ (δ) : $\dfrac{d[H^{\bullet}]}{dt} = v_2 - v_3 \approx 0$
(γ) : $\dfrac{d[CH_3C^{\bullet}O]}{dt} = v_3 - v_4 + v_5 \approx 0$
(β) + (δ) ≈ 0 conduit à $v_1 - v_3 \approx 0$. D'où : $v = 2v_1 + v_5$.
(α) + (β) + (γ) + (δ) ≈ 0 conduit à $2v_1 - 2v_6 \approx 0$.
D'où : $k_1\,.\,[E] = k_6\,.\,[^{\bullet}CH_3]^2$.
$v = -\dfrac{d[E]}{dt} = 2k_1\,.\,[E] + k_5\,.\,\sqrt{\dfrac{k_1}{k_6}}\,.\,[E]^{3/2}$.
La réaction n'admet pas d'ordre.
5) Pour des chaînes longues, les vitesses de propagation sont beaucoup plus grandes que les vitesses d'initiation ou de rupture soit $v_1 << v_5$, donc :
$$v = -\frac{d[E]}{dt} \approx k_5\,.\,\sqrt{\frac{k_1}{k_6}}\,.\,[E]^{3/2} :$$
l'ordre apparent est 3/2.
Le bilan principal est celui de la propagation.

15 **1) a)** $1s^2 2s^2 2p^4$. Conformément à la règle de Hund, $^{\bullet}O^{\bullet}$ est un biradical.
b) Elle fixe les atomes d'hydrogène et absorbe l'énergie libérée par leur recombinaison en molécules H_2.

c) Le centre actif $H^\bullet$ formé par (1) est consommé par (2), mais régénéré par (3) et (4) : la séquence (2) + (3) + (4) est donc autonome par rapport à (1) : cette réaction est une réaction en chaîne.
(1) : amorçage ; (2) + (3) + (4) : propagation ; (5) : terminaison.

2) a) La molécule M dans les réactions (1) et (5) est un *partenaire de choc* qui échange de l'énergie avec le système constitué par les deux atomes de brome : dans (1), elle cède à la molécule Br_2 l'énergie nécessaire à la dissociation ; dans (5), elle absorbe l'énergie libérée par la formation de la molécule Br_2 et permet sa stabilisation.

b) Le centre actif $Br^\bullet$ formé par (1) est consommé par (2), mais régénéré par (3) ; la séquence (2) + (3) est donc autonome par rapport à (1) : cette réaction est une réaction en chaîne.
(1) : amorçage ; (2) + (3) : propagation ; (5) : terminaison

c) (4) est un acte d'inhibition : il ralentit l'avancement de la réaction puisqu'il consomme le produit HBr et régénère le réactif H_2.

3) HBr : propagation par la séquence fermée :
$Br^\bullet + H_2 \longrightarrow BrH + H^\bullet$ puis $H^\bullet + Br_2 \longrightarrow HBr + Br^\bullet$
de bilan $H_2 + Br_2 = 2\,HBr$.
H_2O : propagation par la séquence fermée (2) + (3) + (4), de bilan $O_2 + 2\,H_2 = H_2O + 2\,H^\bullet + {}^\bullet OH$.
À l'issue de la séquence de propagation, tous les centres actifs n'ont pas été consommés ; bien au contraire, de nouveaux centres actifs ont été créés, pouvant donner naissance à de nouvelles chaînes réactionnelles : la chaîne se ramifie.

16 **1)** Oui, car $\mathcal{N}_A . h . \nu > D_{HI}$, $v_1 = k_1 . \Phi_a$.

2) $HI + I^\bullet$; $H^\bullet + HI$; $H^\bullet + I^\bullet$; [HI] >> [$I^\bullet$] et [$H^\bullet$] : les plus probables sont les chocs avec les molécules HI.

3) Sur le plan géométrique, les contraintes des deux processus :
(α) $H^\bullet + HI \longrightarrow H_2 + I^\bullet$ et (β) $I^\bullet + IH \longrightarrow I_2 + H^\bullet$
sont les mêmes. Les concentrations en réactifs aussi puisque $I^\bullet$ et $H^\bullet$ sont formés par la réaction (1).
Les chocs les plus efficaces sont ceux dont la barrière énergétique est la plus basse. Calculons les énergies de réaction des deux processus : $E_{r\alpha} = D_{HI} - D_{H_2} = -137\ \mathrm{kJ.mol^{-1}}$ alors que $E_{r\beta} = D_{HI} - D_{I_2} = +148\ \mathrm{kJ.mol^{-1}}$.
Le processus β, endoénergétique, a une barrière d'énergie supérieure ou égale à $E_{r\beta}$ alors que α, exoénergétique, a une barrière d'énergie beaucoup plus faible : les chocs les plus efficaces sont α.

4) *Cf.* cours ; $2\,I^\bullet + M \longrightarrow I_2 + M^*$ ou $2\,H^\bullet + M \longrightarrow H_2 + M^*$ ou $H^\bullet + I^\bullet + M \longrightarrow HI + M^*$.
Le processus est d'autant plus efficace que l'énergie que doit éliminer le partenaire de choc est plus faible : la principale recombinaison est celle des atomes d'iode (d'autant plus que $H^\bullet$ a été principalement consommé par β).

5) (1) H–I + photon $\longrightarrow H^\bullet + I^\bullet$
(2) $H^\bullet + HI \longrightarrow H_2 + I^\bullet$ (3) $2\,I^\bullet + M \longrightarrow I_2 + M^*$

6) Non.

7) $v = -\dfrac{1}{2}\dfrac{d[HI]}{dt} = \dfrac{d[H_2]}{dt} = \dfrac{d[I_2]}{dt} = v_1 = k_1 . \Phi_a$

17 **1)** La réaction : $2\,NO(g) + O_2\,(g) \longrightarrow 2\,NO_2\,(g)$ fait intervenir trois entités et correspond à la rupture d'une liaison O=O et à la formation simultanée de deux liaisons N=O : cet ensemble est trop complexe pour correspondre à une réaction élémentaire.

2) La vitesse de la réaction décroît fortement quand la concentration de NO décroît : il est donc probable que l'ordre de la réaction par rapport à NO est supérieur à 1.

3) (2) étant un acte élémentaire, l'ordre coïncide avec la molécularité : $\dfrac{d[NO_2]}{dt} = 2\,k_2 . [N_2O_2] . [O_2]$.

En exprimant la constante d'équilibre en fonction des concentrations : $K_1 = \dfrac{[N_2O_2]}{[NO]^2} . c^0$;

$$\frac{d[NO_2]}{dt} = \frac{K_1.k_2}{c^0} . [NO]^2 . [O_2].$$

La réaction (Ox) admet un ordre global égal à 3 : elle est d'ordre 2 par rapport à NO et un par rapport à O_2.
L'expression de la constante de vitesse k_{ox} est : $\dfrac{K_1.k_2}{c^0}$.

L'ordre observé est compatible avec les prévisions de la question **2)** puisque si [NO] est divisée par 10, la vitesse de (Ox) est divisée par 100 !

4) D'après le loi d'Arrhenius : $\ln k = \ln A - \dfrac{E_a}{R.T}$. En traçant $\ln k_{ox}$ en fonction de $1/T$, on vérifie que k_{ox} suit cette loi et on détermine $E_{a_{ox}}$.
Une régression linéaire fournit, avec un coefficient de corrélation égal à 0,9999 : $\ln k_{ox} = (-4{,}526 + 2111{,}37\,/T)$.
Par identification : $E_{a_{ox}} = -2\,111{,}37R = -17{,}55\ \mathrm{kJ.mol^{-1}}$.
Soit $\boldsymbol{E_{a_{ox}} \approx -17{,}6\ \mathrm{kJ.mol^{-1}}}$.

T (K)	150	180	210	230
k_{ox} ($\mathrm{L^2.mol^{-2}.s^{-1}}$)	1,41E+04	1,33E+03	2,53E+02	1,05E+02

Le signe de E_a est habituellement positif, mais $k_{ox} = \dfrac{K_1.k_2}{c^0}$.

Or K_1 n'est pas une constante de vitesse, mais d'équilibre. La grandeur que l'on détermine par cette régression est :

$$\frac{d\ln k_{ox}}{dT} = \frac{d\ln (K_1/c^0)}{dT} + \frac{d\ln k_2}{dT},$$

$$\text{soit } \frac{E_{a_{ox}}}{R.T^2} = \frac{d\ln (K_1/c^0)}{dT} + \frac{E_{a2}}{R.T^2}\ ;$$

$$E_{a_{ox}} = R.T^2 . \frac{d\ln (K_1/c^0)}{dT} + E_{a2}.$$

E_{a2} est nécessairement positif, mais si $\dfrac{d\ln (K_1/c^0)}{dT}$ est suffisamment négatif, la somme $R.T^2 . \dfrac{d\ln (K_1/c^0)}{dT} + E_{a2}$ peut être négative.

18 **1)** Non, car elle ne comporte aucune séquence fermée.

2) Non : $-\dfrac{d[(CH_3)_2CO]}{dt} = v_1$; $+\dfrac{d[CO]}{dt} = v_2$; $+\dfrac{d[C_2H_6]}{dt} = v_3$

3) A.E.Q.S. : $\dfrac{d[CH_3C^\bullet O]}{dt} = v_1 - v_2 \approx 0$

$$+\frac{d[^\bullet CH_3]}{dt} = v_1 + v_2 - 2\,v_3 \approx 0$$

$$v = -\frac{d[(CH_3)_2CO]}{dt} = +\frac{d[CO]}{dt} = +\frac{d[C_2H_6]}{dt}$$
$= v_1 = k_1 . \Phi_a$.
La réaction n'admet par d'ordre.

4) D'après le mécanisme proposé : $\rho = 1$; non. L'absorption du photon fait passer CH_3COCH_3 dans un état excité mais seule une fraction des molécules excitées subit la photolyse en concentrant leur excès d'énergie sur la liaison CC qui se rompt ; les autres molécules répartissent cette énergie sur toutes leurs liaisons et ne se dissocient pas.

19 **1)** (1) + (2) : initiation ; (3) + (4) + (5) : propagation ; (6) terminaison.

2) *Cf.* cours ; on remplit le récipient de billes de verre creuses : on modifie ainsi l'étendue de la surface de la paroi sans modifier les concentrations ; si le déroulement temporel de la réaction est modifié, c'est que l'une des étapes de recombinaison fait intervenir la paroi comme partenaire de choc.

3) $O_2 + 3\,H_2 + \text{photon} \longrightarrow H_2O + 2\,H^\bullet + OH^\bullet + H_{ads}$

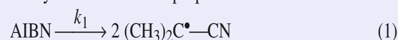
4) et **5)** $v = +\dfrac{d[H_2O]}{dt} = \dfrac{2k_2 . I_0 . [O_2]}{\dfrac{k'_6}{2k_3} - [O_2]}$

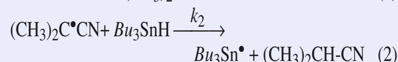
La réaction n'admet pas d'ordre.

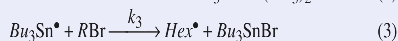
6) Zéro par rapport à H_2 ; un par rapport à O_2.

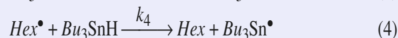
7) b) v tend vers ∞ : la réaction devient explosive.

20 **1)** Le mécanisme de cyclisation du 6-bromohex-1-ène fait intervenir les étapes (1), (2), (3), (5), (6), et (7). L'étape (4) est en compétition avec (5) et fournit un produit parasite, non désiré.
Analyse du mécanisme proposé :


$AIBN \xrightarrow{k_1} 2\,(CH_3)_2C^\bullet{-}CN$ (1)


$(CH_3)_2C^\bullet CN + Bu_3SnH \xrightarrow{k_2} Bu_3Sn^\bullet + (CH_3)_2CH\text{-}CN$ (2)


$Bu_3Sn^\bullet + RBr \xrightarrow{k_3} Hex^\bullet + Bu_3SnBr$ (3)


$Hex^\bullet + Bu_3SnH \xrightarrow{k_4} Hex + Bu_3Sn^\bullet$ (4)


$Hex^\bullet \xrightarrow{k_5} MCP^\bullet$ (5)


$MCP^\bullet + Bu_3SnH \xrightarrow{k_5} MCP + Bu_3Sn^\bullet$ (6)


$2\,Bu_3Sn^\bullet \xrightarrow{k_7} Bu_6Sn_2$ (7)

(1) : acte d'initiation ou d'amorçage.
(2) : transfert
(3), (5) et (6) : propagation pour la formation du méthylcyclopentane
(7) terminaison.
La séquence (3) + (5) + 6 fait intervenir les intermédiaires réactionnels, $Bu_3Sn^\bullet$, $Hex^\bullet$ et $MCP^\bullet$, qui sont alternativement consommés et régénérés. Cette séquence est donc fermée , ce qui caractérise une *réaction en chaîne*.
Remarque :
La séquence (3) + (4) est également fermée : les intermédiaires réactionnels, $Bu_3Sn^\bullet$ et $Hex^\bullet$ y sont alternativement consommés et régénérés ; c'est la phase de propagation pour la formation du 6-bromohex-1-ène.

2) Par définition, la vitesse de formation du méthylcyclopentane est $v_{f\,MCP} = +\dfrac{d[MCP]}{dt}$.

D'après le mécanisme, le MCP ne figure que dans l'acte 6, donc : $v_{f\,MCP} = v_6$.
On en déduit : $v_{f\,MCP} = k_6 . [MCP^\bullet] . [Bu_3SnH]$.
De même : $v_{f\,Hex} = k_4 . [Hex^\bullet] . [Bu_3SnH]$.

3) • Pour appliquer l'A.E.Q.S. à un composé, il faut que celui-ci soit un intermédiaire réactionnel I formé par une réaction *difficile* et consommé par un ensemble d'autres réactions, dont l'une au moins est beaucoup plus facile que la réaction de formation de I. Après une période d'*induc-*

tion, la concentration de I reste faible par rapport aux concentrations des réactifs (en début de réaction) et des produits (vers la fin de la réaction) et sa vitesse globale de formation est négligeable par rapport aux vitesses de formation des produits et de disparition des réactifs de la réaction. Pour un système fermé, de volume constant, la concentration de I est alors dans un état *quasi stationnaire* :

$$\frac{d[I]}{dt} \approx 0.$$

• D'après l'A.E.Q.S. appliquée à l'intermédiaire réactionnel $Hex^{\bullet}$: $\frac{d[Hex^{\bullet}]}{dt} = v_3 - v_4 - v_5 \approx 0$;

soit :
$k_3 . [Bu_3Sn^{\bullet}] . [RBr] - [Hex^{\bullet}] . (k_4 . [Bu_3SnH] + k_5) \approx 0$ (α)

D'après l'A.E.Q.S. appliquée à l'intermédiaire réactionnel $MCP^{\bullet}$: $\frac{d[MCP^{\bullet}]}{dt} = v_5 - v_6 \approx 0$;

soit $k_5 . [Hex^{\bullet}] - k_6 . [Bu_3SnH] . [MCP^{\bullet}] \approx 0$ (β)

4) a) De (β), on tire : $[MCP^{\bullet}] = \frac{k_5 . [Hex^{\bullet}]}{k_6 . [Bu_3SnH]}$.

b) $\frac{v_{f\,MCP}}{v_{f\,Hex}} = \frac{d[MCP]/dt}{d[Hex]/dt} = \frac{d[MCP]}{d[Hex]}$.

Or, d'après les expressions du **3)** :

$$\frac{v_{f\,MCP}}{v_{f\,Hex}} = \frac{k_6 . [MCP^{\bullet}] . [Bu_3SnH]}{k_4 . [Hex^{\bullet}] . [Bu_3SnH]} = \frac{k_6 . [MCP^{\bullet}]}{k_4 . [Hex^{\bullet}]}.$$

D'après **4) a)**, on a donc : $\frac{d[MCP]}{d[Hex]} = \frac{k_5}{k_4 . [Bu_3SnH]}$.

En supposant que la concentration en Bu_3SnH reste constante au cours de la réaction :

$$([MCP](t) - [MCP](0)) = \left(\frac{k_5}{k_4 . [Bu_3SnH])}\right) . ([Hex](t) - [Hex](0)).$$

La solution initiale ne contenant aucun des produits de la réaction, on a donc :

$$[MCP](t) = \left(\frac{k_5}{k_4 . [Bu_3SnH])}\right) . ([Hex](t).$$

c) Pour réaliser la condition « concentration en Bu_3SnH constante », on utilise un excès de ce réactif.

5) À 60 °C : $k_4 = 4{,}43 . 10^6\ mol^{-1} . L . s^{-1}$ et $k_5 = 8{,}34 . 10^5\ s^{-1}$.

La différence entre les unités de ces deux constantes de vitesse traduit la molécularité différente des deux actes élémentaires : (4) est bimoléculaire et la réaction est d'ordre 2 ; (5) est monomoléculaire et la réaction est d'ordre 1.

Plus de 95 % de produit cyclique et moins de 5 % d'hex-1-ène à 60 °C en fin de réaction, correspond à un rapport $\frac{[MCP]}{[Hex]} \geqslant \frac{95}{5} = 19$. Soit $\frac{k_5}{k_4 . [Bu_3SnH])} \geqslant 19$.

D'où, avec $k_4 = 4{,}43 . 10^6\ mol^{-1} . L . s^{-1}$ et $k_5 = 8{,}34 . 10^5\ s^{-1}$, $\mathbf{[Bu_3SnH] \leqslant 9{,}9 . 10^{-3}\ mol . L^{-1}}$.

21 **1)** $v_i = 2k_i . [In]$

2) $v = -\frac{d[M]}{dt} = k . [I] . [M] + k_p . [M] \sum_{j=1}^{\infty} [M_j^{\bullet}]$

$$= v_i + k_p . [M] \sum_{j=1}^{\infty} [M_j^{\bullet}]$$

On écrit que : $\forall j$, $\frac{d[M_j^{\bullet}]}{dt} = 0$ soit :

$j = 1$: $\frac{d[M_1^{\bullet}]}{dt}$

$$= k . [I] . [M] - k_p . [M_1^{\bullet}] . [M] - k_t . [M_1^{\bullet}] . \left([M_1^{\bullet}] + \sum_{j=1}^{\infty} [M_j^{\bullet}]\right) \approx 0$$

$j = n$: $\frac{d[M_n^{\bullet}]}{dt}$

$$= k_p . [M_{n-1}^{\bullet}] . [M] - k_p . [M_n^{\bullet}] . [M] - k_t . [M_n^{\bullet}] . \left([M_n^{\bullet}] + \sum_{j=1}^{\infty} [M_j^{\bullet}]\right) \approx 0$$

On néglige $[M_n^{\bullet}]$ devant $\left(\sum_{j=1}^{\infty} [M_j^{\bullet}]\right)$; on somme de $j = 1$ à ∞ et l'on considère que $\lim_{n \to \infty} [M_n^{\bullet}] = 0$.

D'où : $k . [I] . [M] - k_t . \left(\sum_{j=1}^{\infty} [M_j^{\bullet}]\right)^2 \approx 0$.

En remarquant que $\frac{d[I^{\bullet}]}{dt} = 0$, c'est-à-dire :

$2k_i[In] - k[I^{\bullet}] . [M] = 0$, on a $\left(\sum_{j=1}^{\infty} [M_j^{\bullet}]\right) = (2\, k_i\, [In]/k_t)^{1/2}$;

d'où la relation demandée.

22 **1)** Le méthane est incolore ; il n'absorbe donc aucune radiation visible. En revanche, le dibrome qui est rouge, absorbe les radiations bleues et violettes. L'énergie d'une mole de photons bleus $\mathcal{N}_A . h . c/\lambda$ est de 254,7 $kJ . mol^{-1}$ supérieure à l'énergie de la liaison covalente simple Br–Br (192,9 $kJ . mol^{-1}$). L'absorption par une molécule de dibrome d'un photon bleu peut donc provoquer sa rupture homolytique.

2) *Cf.* cours.

3) a) Pour des actes élémentaires, l'ordre et la molécularité coïncident : $v_1 = 1/2\, k_1 . I . [Br_2]$;
$v_2 = k_2 . [Br^{\bullet}] . [CH_4]$; $v_3 = k_3 . [^{\bullet}CH_3] . [Br_2]$;
$v_4 = k_4 . [^{\bullet}CH_3] . [HBr]$; $v_5 = k_5 . [Br^{\bullet}]^2 . [M]$;

$$v = -\frac{d[Br_2]}{dt} = v_1 + v_3 - v_5$$

$$= 1/2\, k_1 . I . [Br_2] + k_4 . [^{\bullet}CH_3] . [HBr] - k_5 . [Br^{\bullet}]^2 . [M]$$

b) A.E.Q.S. pour les concentrations des centres actifs, $Br^{\bullet}$ et $^{\bullet}CH_3$.

(α) $\frac{d[Br^{\bullet}]}{dt} = 2v_1 - v_2 + v_3 + v_4 - 2v_5 \approx 0$

(β) $\frac{d[^{\bullet}CH_3]}{dt} = v_2 - v_3 - v_4 \approx 0$

(α) + (β) donne : $2\,(v_1 - v_5) \approx 0$ ce qui conduit, dans v, à : $-\frac{d[Br_2]}{dt} = v_1 + v_3 - v_5 \approx v_3$

$$-\frac{d[Br_2]}{dt} = v_3 = k_3 . [Br_2] . [^{\bullet}CH_3]$$

(β) : $[^{\bullet}CH_3] = \frac{k_2 . [CH_4]}{k_3 . [Br_2] + k_4 . [HBr]} . [Br^{\bullet}]$

$v_1 - v_5 \approx 0$ d'où : $[Br^{\bullet}] = \sqrt{\frac{k_1 . I}{2k_5 . [M]} . [Br_2]}$

$$v = k_3 . [Br_2] . \frac{k_2 . [CH_4]}{k_3 . [BR_2] + k_4 . [HBr]} . \sqrt{\frac{k_1 . I}{2k_5 . [M]} . [Br_2]}$$

$$v = k_2 . \sqrt{\frac{k_1 . I}{2k_5 . [M]}} . \frac{[CH_4] . [Br_2]^{1/2}}{\left(1 + \frac{k_4 . [HBr]}{k_3 . [Br_2]}\right)}$$

Tous les participants étant assimilés à des gaz parfaits :
$\forall X, p_x = [X] . R . T$; $P = \Sigma[X] . R . T = [M] . R . T$

d'où $\frac{dp_{Br_2}}{dt} = -k' . \frac{p_{CH_4} . (p_{Br_2})^{1/2}}{p^{1/2} . \left(1 + \frac{k_4 . p_{HBr}}{k_4 . p_{Br_2}}\right)}$ avec :

$$k' = k_2 . \sqrt{\frac{k_1 . I}{2k_5}}$$

4) a) Graphiquement $-\left(\frac{dp_{Br_2}}{dt}\right)_{t=0} = 1{,}05 . 10^{-2}\ torr . s^{-1}$.

Or $-\left(\frac{dp_{Br_2}}{dt}\right)_{t=0} = k' . 418 . \sqrt{\frac{45{,}4}{463{,}4}}$ d'où :

$$k' = 8{,}0 . 10^{-5}\ s^{-1}$$

b) D'après le schéma réactionnel proposé, k' est proportionnel à $I^{1/2}$.

Donc à température constante, on doit avoir :

$$\frac{k'(I_0)}{k'(I)} = \sqrt{\frac{I_0}{I}}$$

Or $\frac{k'(I_0)}{k'(I)} = \sqrt{\frac{I_0}{I}} = 1{,}48$ et $\sqrt{\frac{I_0}{I}} = 1{,}50$.

Il y a donc accord.

23 **1) a)** Les éléments oxygène et azote appartiennent à la seconde période et se trouvent respectivement dans les 16e et 15e colonnes de la Classification.

b) Formule de Lewis du dioxygène : O=O

2) Concentration de dioxygène dans l'atmosphère au niveau de la mer à 300 K :

$n_2 = \frac{1}{5} . \frac{\mathcal{N}_A . p}{R . T} = 4{,}8 . 10^{24}$ molécules . m^{-3}

$\mathbf{= 4{,}8 . 10^{18}}$ **molécules .** $\mathbf{cm^{-3}}$.

3) Les réactions trimoléculaires sont rares, car la probabilité de choc diminue avec la molécularité du choc.

4) • $\frac{d[O]}{dt} = \frac{dn_1}{dt}$

$= j_a . [O_2] - k_b . [O] . [O_2] . [N_2] + j_c . [O_3] - k_d . [O] . [O_3]$;

soit $\frac{dn_1}{dt} = j_a . n_2 - k_b . n_1 . n_2 . n_N + j_c . n_3 - k_d . n_1 . n_3$.

• $\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{dn_2}{dt}$

$= -j_a . [O_2] - k_b . [O] . [O_2] . [N_2] + j_c . [O_3] + 2k_d . [O] . [O_3] = 0$;

soit $-j_a . n_2 - k_b . n_1 . n_2 . n_N + j_c . n_3 + 2k_d . n_1 . n_3 = 0$.

• $\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{dn_3}{dt}$

$= k_b . [O] . [O_2] . [N_2] - j_c . [O_3] - k_d . [O] . [O_3]$
$= k_b . n_1 . n_2 . n_N - j_c . n_3 - k_d . n_1 . n_3$.

5) N_2 est un *partenaire de choc* qui absorbe l'énergie libérée par la formation de la molécule d'ozone et permet sa stabilisation.

6) a) n_1 et n_3 sont très inférieures à n_2.

b) Dans $\frac{dn_1}{dt}$, $j_a . n_2 << j_c . n_3$ et $k_d . n_3 << k_b . n_2 . n_N$.

Donc : $\frac{dn_1}{dt} \approx -k_b . n_1 . n_2 . n_N + j_c . n_3$.

n_1 atteint sa valeur d'équilibre quasi instantanément.

Donc $\frac{dn_1}{dt} \approx 0$.

D'où : $n_1 = \dfrac{j_c.n_3}{k_b.n_2.n_N}$.

c) En éliminant les réactions (a) et (d), on obtient :

$$\frac{dn_3}{dt} = k_b.n_1.n_2.n_N - j_c.n_3 - k_d.n_1.n_3$$
$$\approx k_b.n_1.n_2.n_N - j_c.n_3 = 0.$$

Le système se trouverait dans un état stationnaire dès le début.

7) a) $\dfrac{dn_1}{dt} + \dfrac{dn_3}{dt} = j_a.n_2 - 2k_d.n_1.n_3$.

D'après **8)** : $\dfrac{dn_1}{dt} \approx 0$ et $n_1 = \dfrac{j_c.n_3}{k_b.n_2.n_N}$.

Donc : $\dfrac{dn_3}{dt} = j_a.n_2 - \dfrac{2k_d.j_c.(n_3)^2}{k_b.n_2.n_N}$.

• Le rapport n_2 / n_N restant égal à 0,25 :

$$\frac{dn_3}{dt} = j_a.n_2 - \frac{k_d.j_c.(n_3)^2}{2k_b.(n_2)^2}.$$

• Par définition, la valeur limite de n_3 est indépendante du temps ; donc :

$$j_a.n_2 - \frac{k_d.j_c.(n_{3\lim})^2}{2k_b.(n_2)^2} = 0.$$

Soit : $n_{3\lim} = \sqrt{\dfrac{2k_b.j_a}{k_d.j_c}}.(n_2)^{3/2}$.

• $\dfrac{dn_3}{dt} = j_a.n_2 - \dfrac{k_d.j_c.(n_3)^2}{2k_b.(n_2)^2}$ qui est de la forme $B - A.x^2$.

D'après les indications de l'énoncé, la solution de l'équation différentielle : $\dfrac{dx}{dt} = B - A.x^2$.

avec la condition initiale $x = 0$ à $t = 0$ est :

$$x = \sqrt{\frac{B}{A}}.\frac{1-\exp(-2\sqrt{A.B}.t)}{1+\exp(-2\sqrt{A.B}.t)}.$$

$$2\sqrt{A.B} = \sqrt{\frac{2k_d.j_a.j_c}{k_b.n_2}} \text{ avec}$$

$$\dim[A, B] = \frac{L^3.T^{-1}.T^{-1}.T^{-1}}{L^6.T^{-1}.L^{-3}} = T^{-2}.$$

$\tau = \dfrac{1}{2\sqrt{A.B}}$, homogène à un temps, est donc la constante de temps du phénomène.

On en déduit :

$$n_3(t) = \sqrt{\frac{2k_b.j_a}{k_d.j_c}}.(n_2)^{3/2}.\left(\frac{1-\exp\left(\frac{-t}{\tau}\right)}{1+\exp\left(\frac{-t}{\tau}\right)}\right)$$

avec $\tau = \dfrac{1}{2\sqrt{A.B}} = \sqrt{\dfrac{k_b.n_2}{2k_d.j_a.j_c}}$.

b) *Application numérique :* $\tau = 7.10^8$ s $\approx$ 22 ans ; $n_{3\lim} = 0{,}7.10^{12}$ atomes.cm^{-3}.

24 **1)** $[H_2]$ est très supérieure à toutes les autres concentrations ; il y a alors dégénérescence par rapport à H_2.

2) $+\dfrac{d[{}^\bullet CH_3]}{dt} = -k_1.[{}^\bullet CH_3]$ en appelant k_1 la constante apparente de vitesse.

$[{}^\bullet CH_3](t) = [{}^\bullet CH_3](0).\exp(-k_1.t)$

$AM = c.t$, car les radicaux sont entraînés par le courant de dihydrogène.

3) $\ln\dfrac{[CH_3]_1}{[CH_3]_2} = k(t_2 - t_1)$.

Comme $\ln\dfrac{[CH_3]_1}{[CH_3]_2} = \ln\left(\dfrac{\Delta t_2}{\Delta t_1}\right)$ et $t_2 - t_1 = \dfrac{d_2 - d_1}{c}$,

$$k_1 = \frac{c}{(d_2 - d_1)}.\ln\left(\frac{\Delta t_2}{\Delta t_1}\right) = 112 \text{ s}^{-1}$$

25 **1)** La vitesse de la réaction peut être définie comme la vitesse de formation du complexe bimétallique, soit v_2.

D'après l'A.E.Q.S. appliquée au centre actif $Cr(CO)_5$:

$v_1 = v_{-1} + v_2$; d'où :

$$[Cr(CO)_5] = \frac{k_1.[Cr(CO)_6]}{k_{-1}.[CO] + k_2.[Cr(CO)_6]}.$$

On en déduit : $v = \dfrac{k_1.k_2.[Cr(CO)_6]^2}{k_{-1}.[CO] + k_2.[Cr(CO)_6]}$;

la réaction n'admet pas d'ordre.

2) Pour $t \approx 0$, on peut considérer que $[CO] \approx 0$, on peut donc négliger v_{-1} devant v_2 ; alors $v \approx v_1$, la réaction est d'ordre un par rapport au réactif.

3) $v_d = -\dfrac{d[Cr(CO)_5]}{dt} = v_{-1} + v_2$

$$= (k_{-1}.[CO] + k_2.[Cr(CO)_6]).[Cr(CO_5].$$

4) a) Pour que la réaction soit de pseudo premier ordre par rapport à $[Cr(CO)_5]$, il faut que le premier facteur soit constant. À $t = 0$, ce facteur vaut $k_{-1}.c_0.x_0 + k_2\,c_0.(1 - x_0)$. Les constantes étant du même ordre de grandeur, ce facteur est peu différent de $k_2.c_0$. Pour qu'il le demeure, il faut que x_0 soit négligeable devant un.

b) $v_d = k_2.c_0.[Cr(CO)_5] = k'.[Cr(CO)_5]$.

c) Par régression linéaire $k' = f(c_0)$, on obtient

$$\boldsymbol{k_2 = 3{,}63.10^9\ \mathrm{L.mol^{-1}.s^{-1}}}.$$

$\tau' = \ln 2/k'$; à $0{,}3.10^{-2}$ $k' = 10^7$ s^{-1}, $\tau' = 6{,}93.10^{-8}$ s.

5) a) $v_d = (1{,}2.10^{-2}\,k_{-1} + 0{,}3.10^{-2}\,k_2)\,[Cr(CO)_5]$; d'où la constante de pseudo premier ordre : $k'' = 1{,}2.10^{-2}\,k_{-1} + 10^7$.

b) $k'' = \ln 2/\tau''$; $k'' = 5{,}3.10^7$ s^{-1}

et $\boldsymbol{k_{-1} = 3{,}58.10^9\ \mathrm{L.mol^{-1}.s^{-1}}}$.

26 **1)** $CO + H_2 = H_2CO$.

• Dans les conditions de l'expérience et en l'absence de lumière, le mélange $(CO + H_2)$ est cinétiquement inerte ; aucun des réactifs n'absorbant le rayonnement utilisé, la lumière est sans effet.

• La vapeur de Hg absorbe fortement la lumière émise par une lampe à mercure : c'est le phénomène de résonance. Les atomes de mercure sont alors dans un état électroniquement excité ; au cours de chocs inélastiques avec ces atomes excités Hg*, les molécules de H_2 reçoivent suffisamment d'énergie pour se dissocier.

• Le seul rôle de la vapeur de mercure est de rendre le mélange réactionnel sensible à la radiation utilisée.

2) (1) + (2) : initiation ; (3) + (4) : propagation ; (5) : terminaison.

3) Oui, car le choc $HC^\bullet O + HC^\bullet O$ peut, si la disposition relative des deux radicaux est convenable, conduire à l'établissement d'une liaison CC et donc à la formation d'une molécule de glyoxal OHC–CHO.

4) Non : $-\dfrac{d[H_2]}{dt} = v_2 + v_4$; $-\dfrac{d[CO]}{dt} = v_3 - v_5$;

$$+\frac{d[H_2CO]}{dt} = v_4 + v_5$$

5) A.E.Q.S. : $+\dfrac{d[HC^\bullet O]}{dt} = v_3 - v_4 - 2v_5 \approx 0$.

$+\dfrac{d[H^\bullet]}{dt} = 2\,v_2 - v_3 + v_4 \approx 0$ d'où : $v_2 = v_5$.

$$v = -\frac{d[H_2]}{dt} = -\frac{d[CO]}{dt} = +\frac{d[H_2CO]}{dt} = v_2 + v_4$$

A.E.Q.S. pour Hg*, $v_2 = v_1 = k_1.\Phi_a$.

$$v = k_1.\Phi_a + k_4.\sqrt{\frac{k_1}{k_5}}.[H_2].\Phi_a^{1/2}$$

La réaction n'admet pas d'ordre.

27 **1)** O_2 : 25 % ; N_2 : 17 % ; H_2O : 56 % ; NO : 4 % grâce au a) ;

H_2 : 0,5 % ; HO : 1,7 % grâce au b).

$$4\,NH_3 + O_2 = 2\,N_2 + 6\,H_2O$$

ce qui correspondrait aux pourcentages :

O_2 : 27,2 ; N_2 : 18,2 ; H_2O : 54,5.

NO est formé grâce à l'excès de O_2, par la réaction secondaire :

$$2\,NH_3 + 5/2\,O_2 = 2\,NO + 3\,H_2O$$

2) N_2O, NH_2 et NH qui ne figurent pas dans le mélange analysé à 40 mm de l'orifice du brûleur, OH et H_2, qui y figurent à l'état de traces.

Entre 0 et 17 mm, puisque la composition du mélange est pratiquement constante au delà de 17 mm. Les seules réactions qui pourraient encore se produire sont celles de OH sur H_2 ou celle de NO sur O_2.

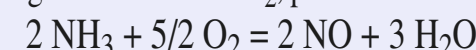
3) La lumière émise par la flamme est due aux photons émis par les espèces excitées qui se désexcitent.

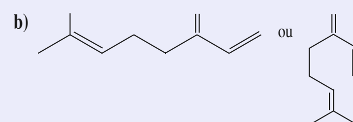
Chapitre 6

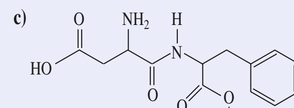
Dans les *chapitres* 6 à 8 :

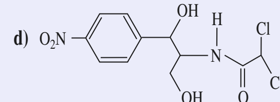
⟷ représente la relation entre deux énantiomères

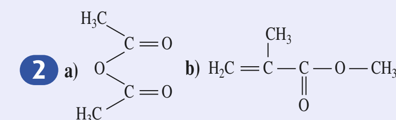
⇠⇢ représente la relation entre deux diastéréoisomères

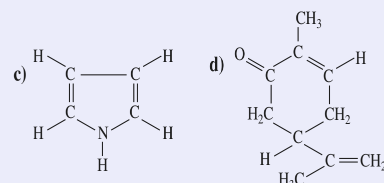
1 **1) a)** 

b) 

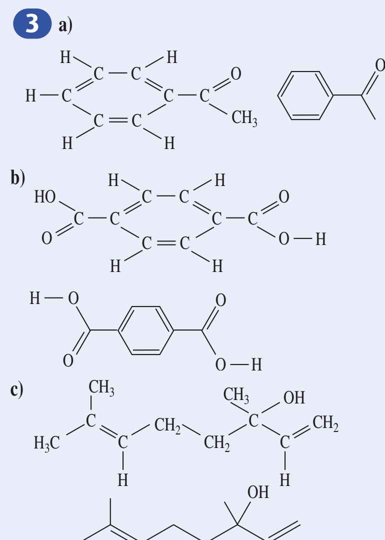
c) 

d) 

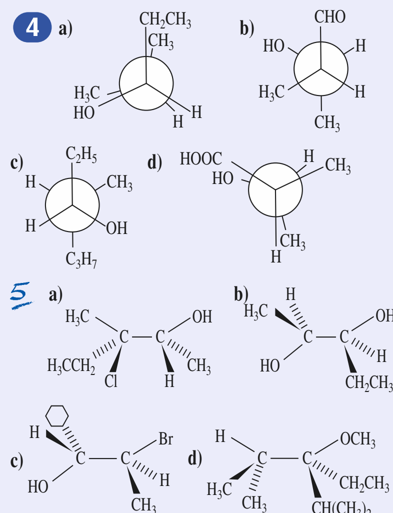
2 **a)** **b)** 

c) **d)** 

3



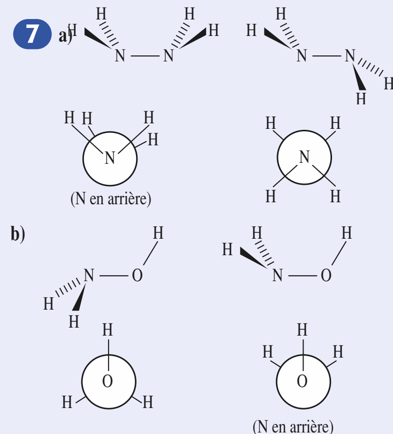
4

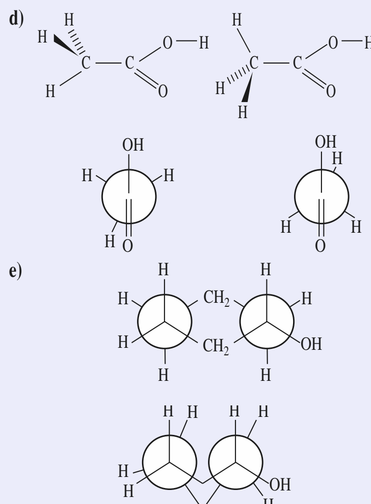


6 a) Définition : voir § 3.1.1

Conformations décalée et éclipsée de l'éthane *(doc.* 10) et du butane *(doc.* 14) ; conformations du cyclohexane *(doc.* 18, 19 et 23).

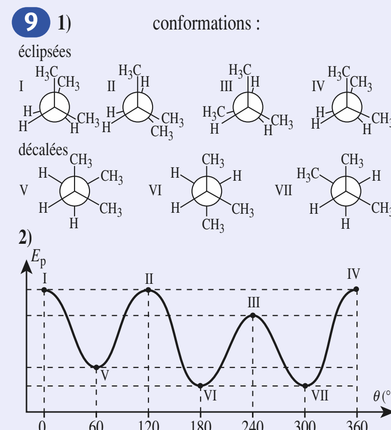
7



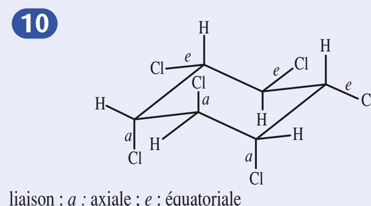


8 Même allure que pour l'éthane mais barrière d'énergie plus importante

9

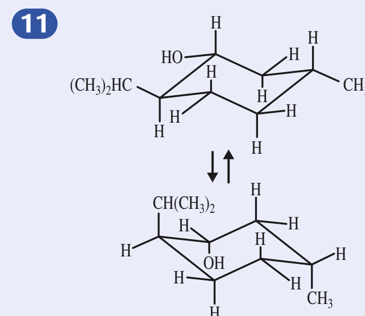


10



liaison : *a* : axiale ; *e* : équatoriale

11

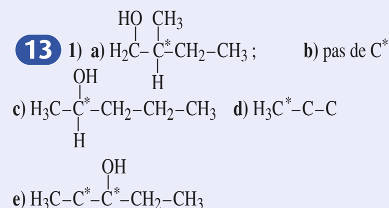


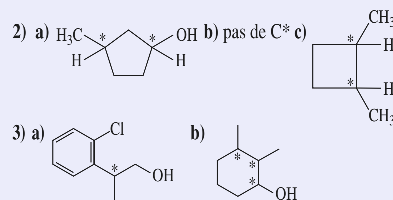
La plus stable des deux conformations chaises est celle dont tous les substituants sont en position équatoriale.

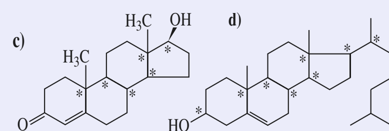
12 Définition : voir § 4.1.2.

Exemples : *doc.* 31 et 32.

13

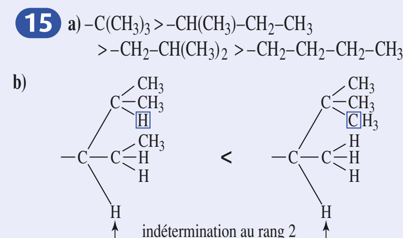




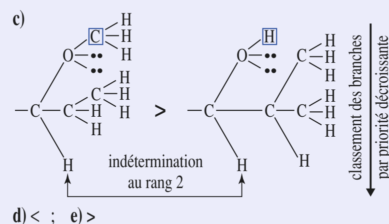


14 a) Conformations ; b) configurations ; c) identiques ; d) configurations ; e) conformations.

15 a) $–C(CH_3)_3 > –CH(CH_3)–CH_2–CH_3 > –CH_2–CH(CH_3)_2 > –CH_2–CH_2–CH_2–CH_3$



□ atome déterminant la priorité du groupe



d) < ; e) >

16 a) $-CH=CH_2$ $-CH_2I$

④ ①

$-C\equiv C-CH_3$

② ③

• Indétermination au rang 1. Au rang 2, I rend $-CH_2I$ prioritaire ①, puis ④ : (C, C, H) < (C, C, C)
• Indétermination au rang 2 pour les deux derniers. Au rang 3, indétermination pour la branche prioritaire (C, C, C) ; levée d'indétermination au premier prioritaire de la branche de seconde priorité (C , C, H) > (○ ,○,○).
D'où : ① > ② > ③ > ④.

b) $-COOH$ > $-CONH_2$ > $-COCH_3$ > $-CHO$ > $-CH_2NH_2$
(O, O, O) (O, O, N) (O, O, C) (O, O, H) (N, H, H)

c) $-C(=N-CH_3)NH_2$ > $-C\equiv N$ > $-C(=N-H)NH_2$

Au rang 3 :
(C, C, ••), (H, H, ••) > (C, C, ••), (○, ○, ○) > (C, H, ••)

> $-C(N(CH_3)_2)_2CH_3$ > $-C(=N-CH_3)CH_3$
(C, C, ••), (C, C, ••) > (C, C, ••), (○, ○, ○)

17 a) *R* b) *R*

c) d)

18 1)

C^3 : $-OH > -C^2 > -CH_3 > -H$

C^2 : $-OH > -COOH > -C^3 > -H$

2)

C^2 : $-OH > -C^3 > -C^1H_3 > -H$
C^3 : $-Cl > -C^2 > -C^4 > -H$

19

20 1)

A

ou $C_6H_5-CH_2-\overset{*}{C}H(NH_2)-CH_3$

C^2 : $-NH_2 > -C^1 > -C^3H_3 > -H$

B

ou $C_6H_5-CH_2-\overset{*}{C}H(CH_3)-COOH$

C^2 : $-COOH > -C^3 > -CH_3 > -H$

2)

(H en arrière) (H en arrière)

21 1) La mesure peut être de + 120° ou de – 240°. On ne peut conclure.
2) Par dilution, la valeur absolue de l'angle de rotation doit diminuer si la substance est dextrogyre.

22 a) *Z* ; b) *E* ; c) *Z*.

23 a) b)

24 3*R*, 6*E*

25 a) Stéréoisomères de conformation : (2*R*, 3*R*) ;
b) diastéréoisomères : (2*R*, 3*R*) et (2*S*, 3*R*) ;
c) identiques (2*R*, 3*R*) ; d) diastéréoisomères (2*S*, 3*S*) et (2*S*, 3*R*) ; e) stéréoisomères de conformation (2*R*, 3*R*).

26 a) Identiques (achirales) ; b) configurations énantiomères ; c) configurations énantiomères, (*S*) et (*R*) ; d) diastéréoisomères de configuration ; e) conformations ; f) et g) configurations diastéréoisomères.

27 a) *E* et *Z*

b) *Z* et *E*

c) configuration *E* et configuration *Z*

Le doublet libre de l'atome d'azote est localisé, il en résulte deux directions de la liaison $N-CH_3$.

d) *Z Z* ; *E E* ; *Z E*

28 1) a)

b)

2)

29

a) couple *R* S**

couple *R* R**

b) couple *R* R**

(achirale) méso

30 a) *S* *R*

2 stéréoisomères énantiomères

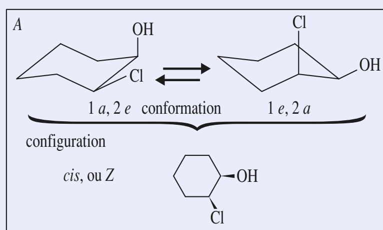
b) 3 C* : 8 stéréoisomères, 4 couples d'énantiomères :
(1*S*, 2*R*, 3*R*) et (1*R*, 2*S*, 3*S*) ;
(1*R*, 2*R*, 3*R*) et (1*S*, 2*S*, 3*S*) ;
(1*S*, 2*S*, 3*R*) et (1*R*, 2*R*, 3*S*) ;
(1*S*, 2*R*, 3*S*) et (1*R*, 2*S*, 3*R*).

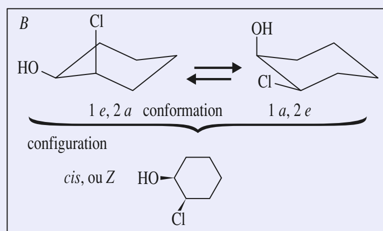
c) 6 C* : 2^6 = 64 stéréoisomères

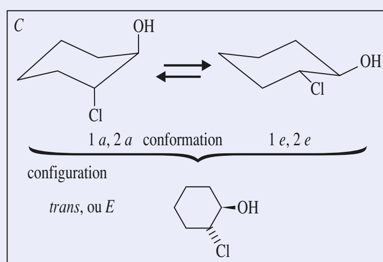
d)

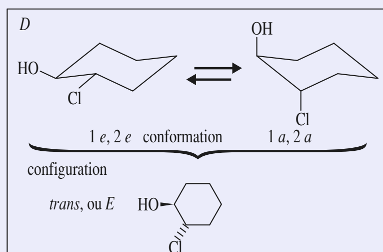
8 C* : 2^8 = 256 stéréoisomères

31 Voir *document* ci-dessous :





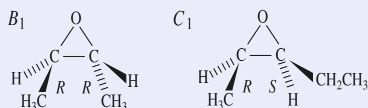




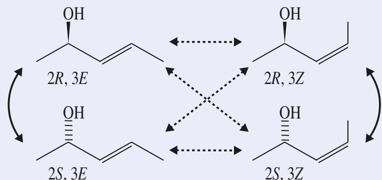
(*A*, *B*) et (*C*, *D*) : couples d'énantiomères.

32 *A* : 2 configurations achirales diastéréoisomères (*cis* et *trans* cycliques) ;
B : 2 configurations chirales énantiomères ;
C : 4 configurations chirales, deux couples d'énantiomères ;
D : 4 configurations chirales, deux couples d'énantiomères.
Nombres doublés si la configuration *Z* de la double liaison C=N est envisagée en plus de la configuration *E* donnée. On obtient alors des diastéréoisomères.

33 *A* : achirale, pas de stéréoisomères ;
B : 3 stéréoisomères, un couple d'énantiomères et une molécule achirale B_1 :
C : 4 stéréoisomères dont C_1, deux couples d'énantiomères :

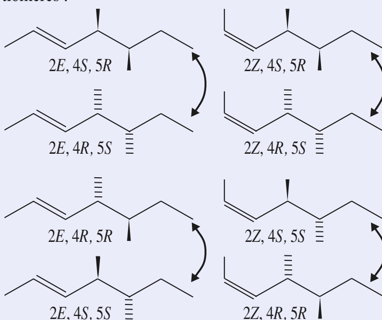


34 **1)**



N.B. : La symétrie par rapport à un plan ne change pas la configuration de la double liaison C=C.

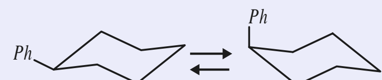
2) 2C* et une double liaison C=C présentant 2 configurations possibles, soit $2^3 = 8$ stéréoisomères, 4 couples d'énantiomères :



35 **1)** Voir § 5.5.1.

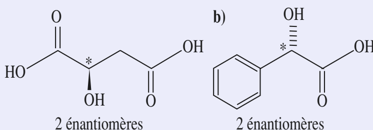
2) S'inspirer du *document* 53. La recristallisation dans un mélange eau-éthanol permet de récupérer des cristaux du diastéréoisomère *R*, *R* en principe purs.
La solution contient le diastéréoisomère *S*, *R* et la faible proportion du *R*, *R* non cristallisé. L'énantiomère *S* de l'acide sera peut-être obtenu un peu moins pur que l'énantiomère *R*.

36

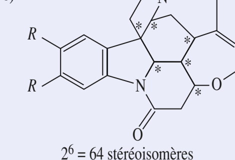


conformation la plus stable (groupe *Ph* équatorial)
$A = -13{,}0\ \text{kJ.mol}^{-1}$
Définition de *A* : *cf.* *§ 3.4.1 et doc.* 24 et 25.

37 **a)**

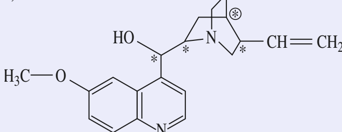


c)



$2^6 = 64$ stéréoisomères

d)



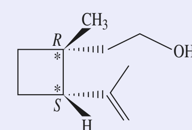
4C*, mais seulement $2^3 = 8$ stéréoisomères. La configuration de l'atome de carbone en tête de pont * ne peut être inversée.

e) 8C*, mais seulement deux énantiomères (cette structure et son image dans un miroir plan) ; les configurations des atomes de carbone aux sommets du cube ne peuvent être inversées séparément.

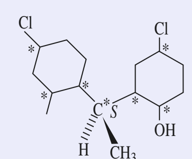
38 **a)** *R* ;
b) 2 *Z*, 4*S*, 5*E* (*Z* prioritaire sur *E*).
c) 2*S*, *C* non asymétrique, 4*S*.

39 Configuration *R*.

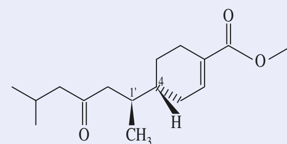
40



41



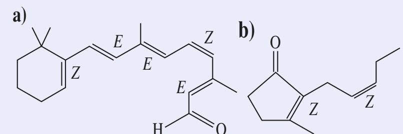
42



43 La triple liaison substituée est prioritaire devant le noyau benzénique substitué. Configuration : *R*, *R*.

44

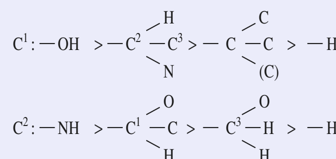
a)



45 **a)** Diastéréoisomères.
b) Configurations énantiomères.
c) Deux conformations chaises, inverses, et superposables ; même configuration *trans*-cyclanique.

46 3 stéréoisomères de configuration :
1 couple (*R**, *R**) d'énantiomères et 1 méso (*R*, *S*) achiral.

47 **1)** 2C* : 4 stéréoisomères de configuration.
2) **3)** et **4)**



1*R*, 2*S* — 1*S*, 2*R* — 1*R*, 2*R* — 1*S*, 2*S*

48

2C*, donc 4 stéréoisomères, 2 couples d'énantiomères.

49

A 1C*, donc 2 énantiomères

B

2C*, donc 4 stéréoisomères, 2 couples d'énantiomères.

50 La recherche des stéréoisomères de configuration est menée selon la position relative des groupes –OH par rapport au plan moyen du cycle : six groupes OH du même côté, puis 5, puis 4, puis 3. En considérant chaque fois les énantiomères éventuels, tous les cas sont ainsi envisagés. Soit 9 stéréoisomères de configuration, dont un seul couple d'énantiomères. Avec 6 atomes C* asymétriques, il y a au maximum $2^6 = 64$ stéréoisomères de configuration.

achiral — achiral — achiral — achiral

trace d'un plan de symétrie perpendiculaire au plan de figure

achiral — achiral — achiral — énantiomères

51

3 atomes C* : $2^3 = 8$ stéréoisomères

52 1)

inversion de conformations chaises

Le deuxième cycle ne peut plus être représenté en perspective en conformation chaise.

Les deux conformations *A* et *A'* sont chirales et énantiomères l'une de l'autre. À l'équilibre : mélange racémique.

molécule achirale (le milieu du segment C^1–C^2, commun aux deux cycles, est centre de symétrie).

L'inversion de conformations chaises transformerait les liaisons équatoriales en liaisons axiales non permises par la géométrie du cycle. Cette inversion n'est pas possible.

2) *Cf.* ci-dessus.

A et *A'* sont deux conformations énantiomères de la configuration *cis* ; *B* est la configuration *trans*.

3) La configuration *trans* est plus stable que la *cis* : pour chaque cycle dans la configuration *trans*, les jonctions sont équatoriales alors que dans la configuration *cis*, l'une est axiale et l'autre équatoriale.

53

N.B. : La configuration de la double liaison intracyclique ne peut être changée. Il n'y a donc que 4 stéréoisomères de configuration.

54 1)

1C*, 2 configurations énantiomères. Ici, configuration *R*.

2) 2C*, 4 configurations stéréoisomères, dont deux couples d'énantiomères. L'une des configurations :

55 1)

1 *R*, 2 *R* ⇌ 1 *R*, 2 *R*

2) a) et **b)** *Cf.* ci-dessus. **c)** Le conformère le plus stable est celui pour lesquels les groupes $–OCH_3$ sont en position équatoriale, c'est-à-dire le premier conformère.

3. a) b) et **c)**

configurations *trans* — *cis* achiral, identique à :

4) a) 7 autres stéréoisomères dont 2 couples d'énantiomères.

b)

A achirale — *B*

56 **1)** Équation-bilan de la combustion :

$$C_xH_yO_z + \left(x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2}\right) O_2 \longrightarrow x\, CO_2 + \frac{y}{2}\, H_2O$$

$x \approx 4$; $y \approx 8$; $z \approx 1 \Rightarrow C_4H_8O$

2) Le composé C_4H_8O dérive de l'hydrocarbure C_4H_8 (–OH remplacé par –H) : celui-ci possède une insaturation par rapport à l'alcane C_4H_{10}. Il y a donc une double liaison C=C ou C=O ou un cycle.

3) 32 isomères dont :

• 3 avec double liaison C=O (butanal, butanone, 2-méthylpropanal) ;

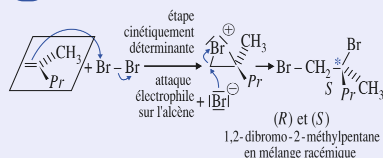
• 6 alcools avec liaison C=C(*R*) et (*S*)-but-3-én-2-ol, but-3-én-1-ol, (*Z*) et (*E*)-but-2-èn-1-ol, 2-méthylprop-2-én-1-ol) ;



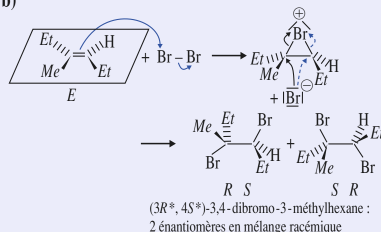
• 5 étheroxydes avec liaison C=C ((*Z*) et (*E*)-1-méthoxyprop-1-ène, 3 méthoxyprop-1-ène, éthoxyéthène, 2-méthoxyprop-1-ène) et 1 avec cycle (le méthoxycyclopropane) ;
• 7 alcools cycliques (cyclobutanol, 1-méthylcyclopropanol, 4 stéréoisomères du 2-méthylcyclopropanol, cyclopropylméthanol) ;
• 9 éthers hétérocycliques (tétrahydrofurane (ou oxolane), 2 énantiomères du 2-méthyloxétane, 3-méthyloxétane (achiral), (*R*) et (*S*)-2-éthyloxirane, 2,2-diméthyloxirane, 3 stéréoisomères du 2,3-diméthyloxirane).

Chapitre 7

1 **1) a)**

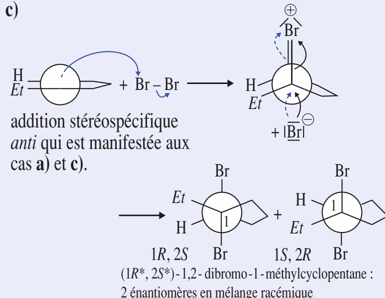


b)

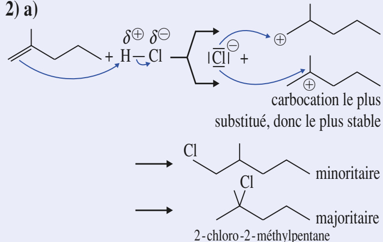


Obtention similaire de l'autre couple d'énantiomères à partir de l'alcène *Z*.

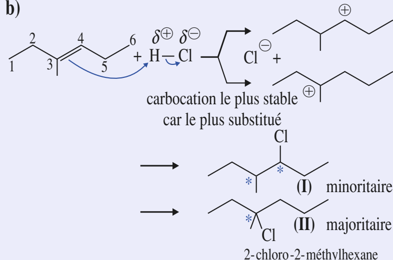
c)



2) a)

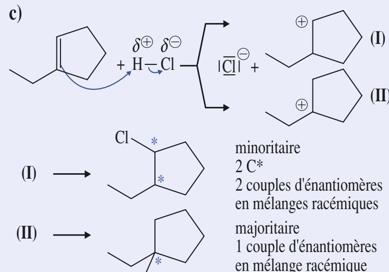


b)

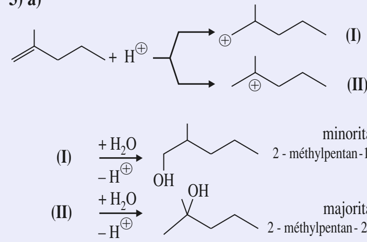


Mêmes produits avec le dérivé *Z* :
(I) : deux couples d'énantiomères en mélanges racémiques, optiquement inactifs ;
(II) : deux énantiomères en mélange racémique.

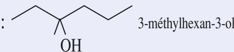
c)



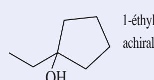
3) a)



b) Produit majoritaire :



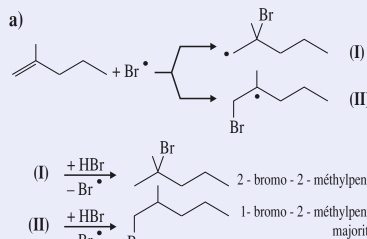
c) Produit majoritaire :



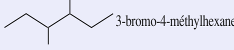
Même schéma réactionnel qu'au **1)** et même discussion qu'au **2)**.

4) Le produit majoritaire provient du radical le plus stable, c'est-à-dire le plus substitué formé par attaque sur l'atome de carbone le moins encombré.

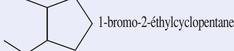
a)



b) Produit majoritaire :



c) Produit majoritaire :



Mêmes schémas réactionnels qu'au **4. a)**.

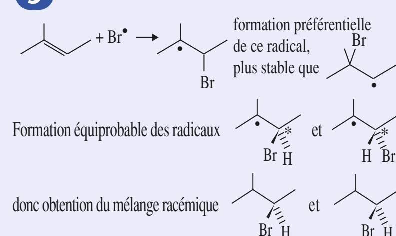
2

		1) + HCl	**2)** + HBr (peroxydes)
		régiosélectivité Markovnikov	régiosélectivité Kharash
a		Cl	Br * (α)
b		OH	Br * * (β)
c		Cl	Br * * (β)

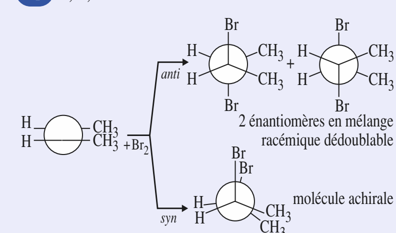
	3) H_2O, $H^{\oplus}$ (aq)	**4)** Br_2 (CCl_4)
	régiosélectivité Markovnikov	stéréosélectivité addition *anti*
a	OH	Br * Br (α)
b	OH	Br Br *R S* + Br Br *S R* (α)
c	OH	Br H Br H *R R* + H Br H Br *S S* (α)

(α) 2 énantiomères en mélange racémique ;
(β) 2 couples d'énantiomères en mélanges racémiques.

3

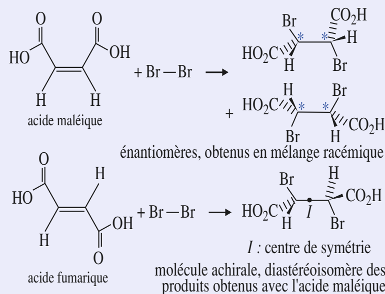


4 **1) a)**

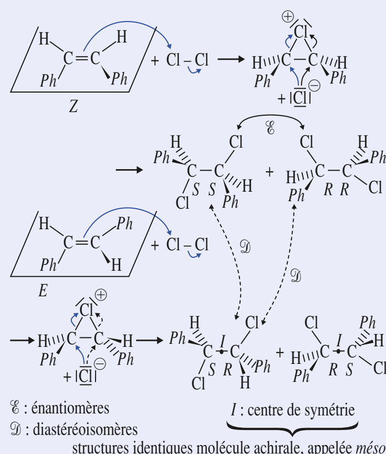


b) L'absence de stéréochimie (*syn* ou *anti*) donnerait les 3 configurations. Les produits obtenus permettent de conclure que l'addition est *anti*.
2) Le produit est optiquement inactif (*méso*).

5 Les produits obtenus résultent d'une addition *anti* du dibrome. Une addition *syn* donnerait les produits opposés.



6

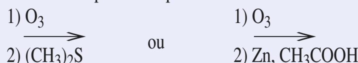


7 **1)** Traitement réducteur de l'ozonide.

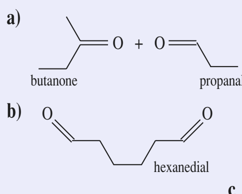
Conditions opératoires possibles :

1) O_3 2) $(CH_3)_2S$ ou 1) O_3 2) Zn, CH_3COOH

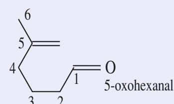
a)



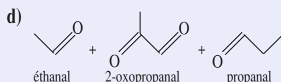
b)



c)

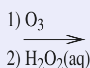


d)

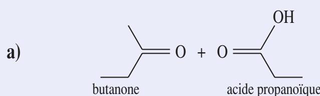


2) Traitement oxydant de l'ozonide.

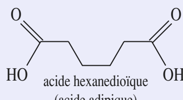
1) O_3 2) H_2O_2(aq)



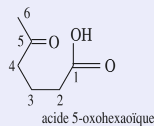
a)



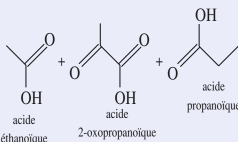
b)



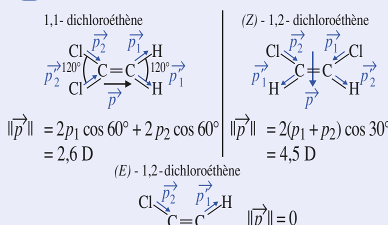
c)



d)



8 Il y a 3 isomères :

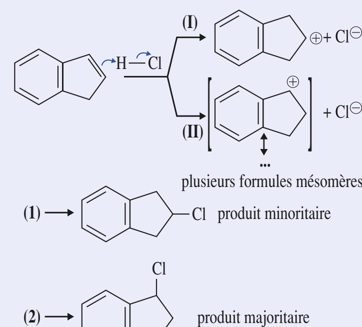


$\|\vec{p}\| = 2p_1 \cos 60° + 2p_2 \cos 60° = 2{,}6$ D

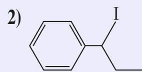
$\|\vec{p}\| = 2(p_1 + p_2) \cos 30° = 4{,}5$ D

$\|\vec{p}\| = 0$

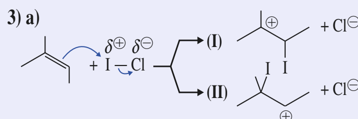
9 **1)**



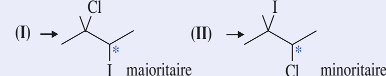
2)



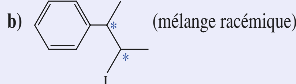
3) a)



En fait formation d'un ion iodonium ponté dont le caractère carbocationique partiel explique la régiosélectivité. **(I)** est plus substitué que **(II)**, donc plus stable que **(II)**.

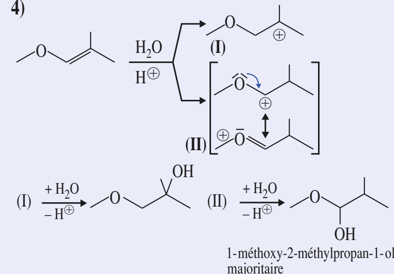


b)



Deux couples d'énantiomères mélanges racémiques diastéréoisomères entre eux.

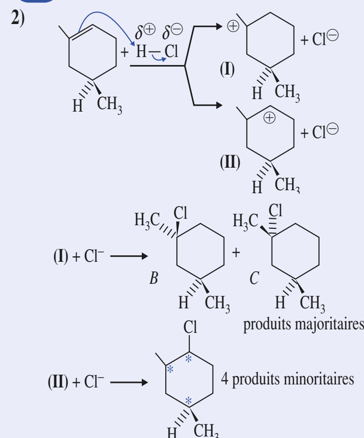
4)



Le produit majoritaire provient du carbocation le plus stable : **(II)**, bien que secondaire (alors que **(I)** est tertiaire), (II) a sa charge ⊕ délocalisée en partie sur l'atome d'oxygène, malgré l'électronégativité de cet atome.

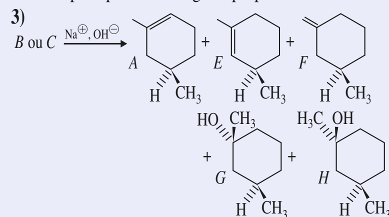
10 **1)** *R*.

2)



Le carbocation **(I)**, tertiaire, est plus stable que **(II)**, secondaire. **(I)** conduit donc au produit majoritaire. Celui-ci est constitué de deux molécules chirales diastéréoisomères formées pratiquement en égales proportions.

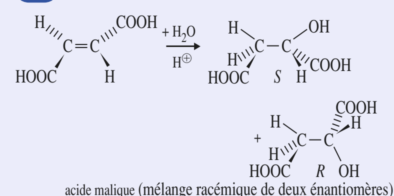
3)



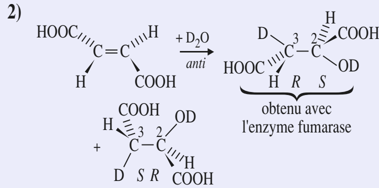
G et *H* résultent de substitution nucléophile S_N sur *B* ou *C* (Voir *chapitre 12*).

A, *E*, *F* résultent de la déshydrohalogénation de *B* ou *C*. La régiosélectivité, conformément à la règle de Zaïtsev, prévoit la formation majoritaire de *A* et *E* plus stables que *F* (Voir *chapitre 12*).

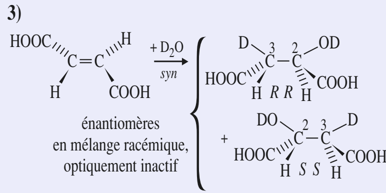
11 **1)**



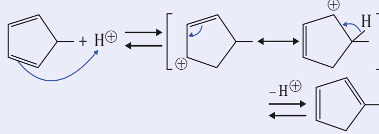
2)



3)

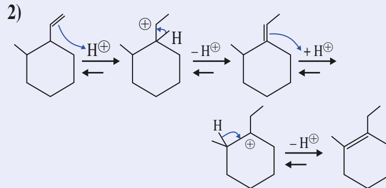


12 1)



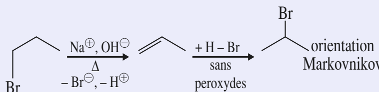
Réaction favorable dans le sens $\xrightarrow{1}$ car formation d'un dérivé éthylénique plus substitué donc plus stable.

2)

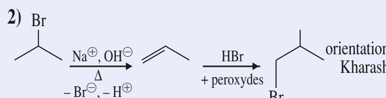


Même remarque qu'au **1**).

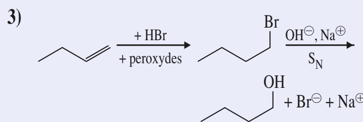
13 1)



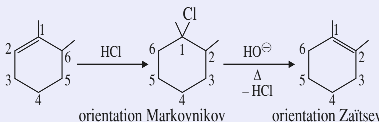
2)



3)

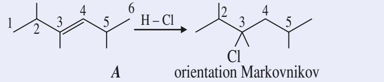


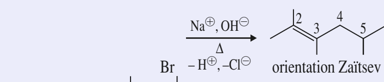
14 1)



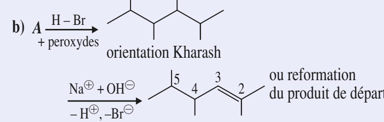
Formation majoritaire de l'éthylénique le plus substitué (Cf. chapire 12).

15 1) a)

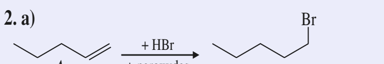


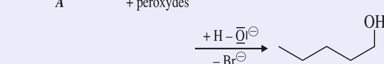


b)

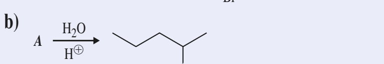


2. a)

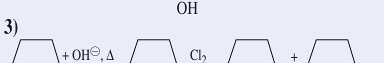


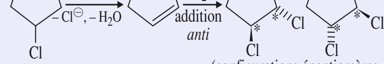


b)

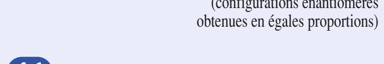


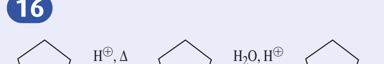
3)

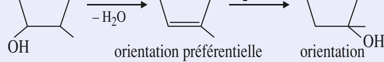




16

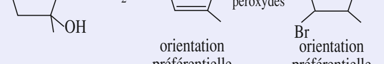








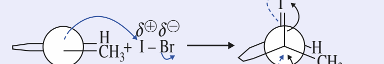
17 1)



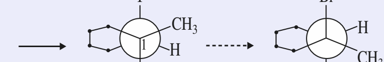




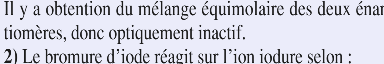






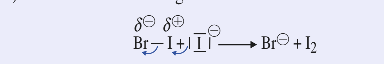




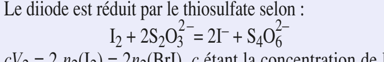


Il y a obtention du mélange équimolaire des deux énantiomères, donc optiquement inactif.

2) Le bromure d'iode réagit sur l'ion iodure selon :

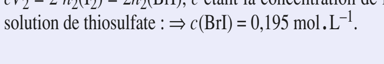


$$Br-I + |\overline{\underline{I}}|^{\ominus} \longrightarrow Br^{\ominus} + I_2$$



Le diiode est réduit par le thiosulfate selon :

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$$



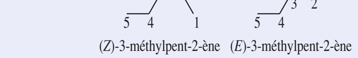
$cV_2 = 2\,n_2(I_2) = 2n_2(BrI)$, c étant la concentration de la solution de thiosulfate : $\Rightarrow c(BrI) = 0{,}195\ mol.L^{-1}$.



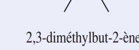
3) La quantité $n_1(BrI)$ n'ayant pas réagi sur l'éthylénique est telle que $cV_1 = 2\,n_1(BrI)$.

La quantité d'éthylénique est $n_e = n_2 - n_1$, sa concentration est de 0,195 mol.L^{-1}.

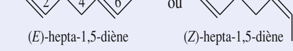
18 1) a)



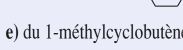
b)



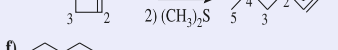
c)



d) du cyclohexène :



e) du 1-méthylcyclobutène :



f)



19 L'hormone est le heneicosa-6,8-diène de chaîne carbonée

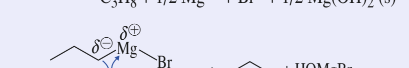
$H_3C(CH_2)_{10}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH(CH_2)_4CH_3$

Les deux doubles liaisons peuvent être de configurations *E,E*, *Z,Z*, *E,Z* ou *Z,E*.

Chapitre 8

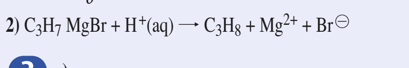
1 1) $C_3H_7MgBr + H_2O$

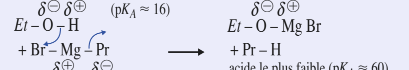
$\longrightarrow C_3H_8 + 1/2\ Mg^{2+} + Br^- + 1/2\ Mg(OH)_2\ (s)$



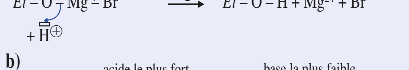
2) $C_3H_7\,MgBr + H^+(aq) \longrightarrow C_3H_8 + Mg^{2+} + Br^{\ominus}$

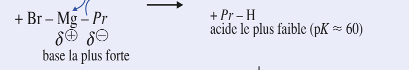
2 a)





b)



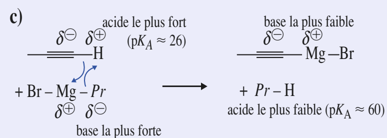


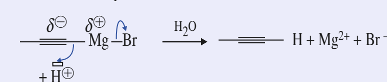




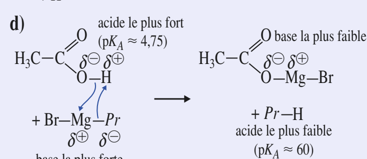


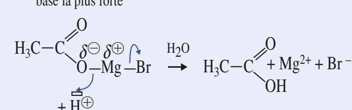
c)

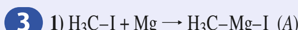


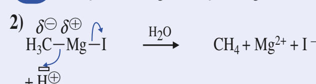


d)

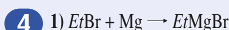
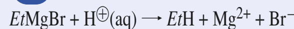




3 
1) $H_3C–I + Mg \longrightarrow H_3C–Mg–I$ (*A*)

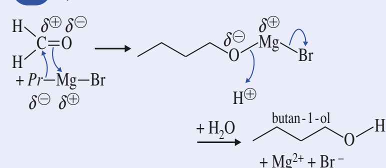
2) 

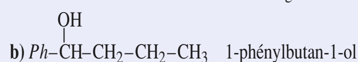
3) $n(CH_4) = 8{,}88.10^{-4}$ mol ;
$n_0(CH_3I) \approx 0{,}110$ mol ;
rendement $\rho = 100\,\dfrac{n(CH_4)}{n_0(CH_3I)} = 80{,}8$, soit ≈ 81 %.
Hypothèse : rendement de l'hydrolyse = 100 %.

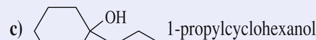
4 
1) $EtBr + Mg \longrightarrow EtMgBr$

$EtMgBr + H^{\oplus}(aq) \longrightarrow EtH + Mg^{2+} + Br^-$
À l'équivalence : $n(H^+, aq) = n(OH^-) + n(EtMgBr)$
$[EtMgBr] = 1{,}08$ mol.L^{-1}.
2) $\rho = \dfrac{n(EtMgBr)}{n(EtBr)} = 97{,}2$, soit 97,2 %.

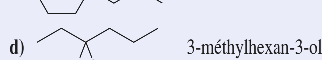
5 1) Dibenzyle *Ph*–CH$_2$–CH$_2$–*Ph*, en plus grande proportion (*cf.* § 3.2.2.).
2) Diphényle *Ph*–*Ph*.

6 a)

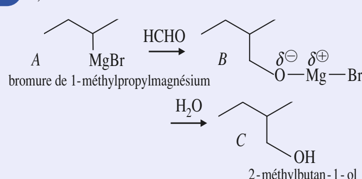



b) *Ph*–CH(OH)–CH$_2$–CH$_2$–CH$_3$ 1-phénylbutan-1-ol


c) 1-propylcyclohexanol

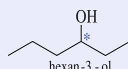

d) 3-méthylhexan-3-ol

7 1)

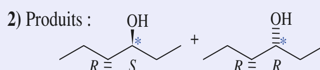


2) Précipité d'hydroxyde de magnésium Mg(OH)$_2$; il est dissous par addition d'acide.
3) Bromure de butylmagnésium + méthanal.

8 1) *Cf.* § 4.1.

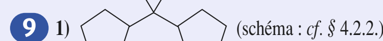


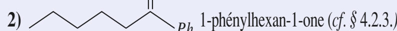
Deux énantiomères sont formés en égales proportions.
2) Produits :

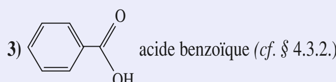


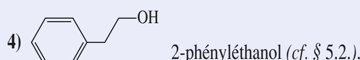
diastéréoisomères, formés en proportions sensiblement égales.

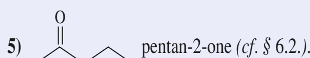
9 1)


(schéma : *cf.* § 4.2.2.)

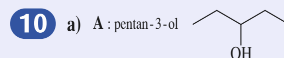
2) 
1-phénylhexan-1-one (*cf.* § 4.2.3.)

3) 
acide benzoïque (*cf.* § 4.3.2.)

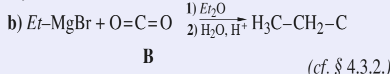
4) 
2-phényléthanol (*cf.* § 5.2.).

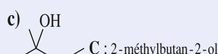
5) 
pentan-2-one (*cf.* § 6.2.).

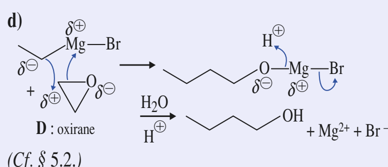
10 a) **A** : pentan-3-ol



(*Cf.* § 4.1.).

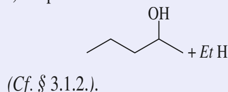
b) 
Et–MgBr + O=C=O $\xrightarrow[2)\ H_2O,\ H^+]{1)\ Et_2O}$ H$_3$C–CH$_2$–C...
B (*cf.* § 4.3.2.)

c) 
C : 2-méthylbutan-2-ol

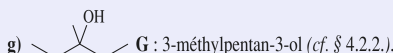
d) 

(*Cf.* § 5.2.)

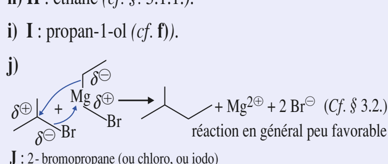
e) **E** : but-1-yne (*Cf.* § 3.1.2.).
f) **F** : pentan-2-ol

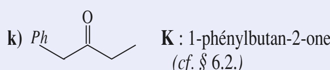


(*Cf.* § 3.1.2.).

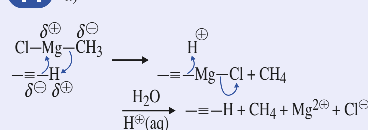
g) 
G : 3-méthylpentan-3-ol (*cf.* § 4.2.2.).

h) **H** : éthane (*cf.* §. 3.1.1.).
i) **I** : propan-1-ol (*cf.* **f**)).
j)



k) 
K : 1-phénylbutan-2-one (*cf.* § 6.2.)

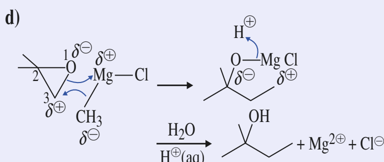
11 a)



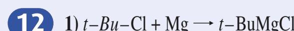
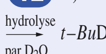
b) 
butanone (*cf.* § 6.2.)

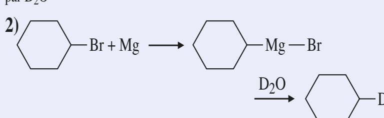
c) 
2-méthylbutan-2-ol (*cf.* § 4.2.2.)

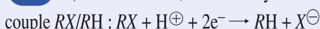
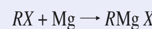
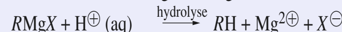
d)



Attaque préférentielle de l'atome de carbone C^3, moins encombré que C^2.

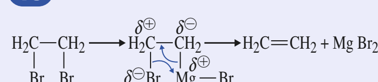
12 
1) *t*–*Bu*–Cl + Mg ⟶ *t*–BuMgCl

$\xrightarrow[\text{par } D_2O]{\text{hydrolyse}}$ *t*–*Bu*D

2) 

13 1) Formellement, *RX* est l'oxydant dans le couple *RX*/*RH* :

$RX + H^{\oplus} + 2e^- \longrightarrow RH + X^{\ominus}$

$RX + Mg \longrightarrow RMg\,X$

$RMgX + H^{\oplus}\,(aq) \xrightarrow{\text{hydrolyse}} RH + Mg^{2\oplus} + X^{\ominus}$
2) Possibilité de séparer le pentane formé du solvant par distillation.

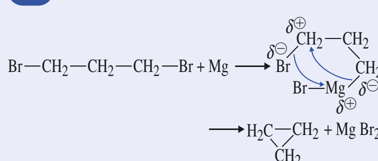
14 $M(A) = 29\,d = 45{,}8$ g.mol^{-1} ;
$n(A) = 1{,}34.10^{-2}$ mol ;
$n(CH_4) = 1{,}33\ 10^{-2}$ mol : un seul H acide. *A* peut être l'éthanol C_2H_5OH ou l'acide méthanoïque HCO_2H ($H_3C–CH_2NH_2$, diacide à exclure).

15

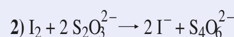


Le dibromoéthane réagit facilement avec le magnésium et, par suite de l'élimination de l'éthène (gazeux), décape le magnésium en surface et le rend plus réactif vis-à-vis d'un autre dérivé halogéné.

16

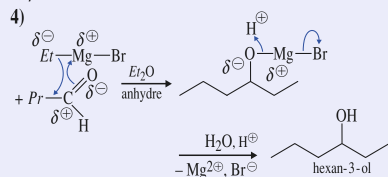


17 1) L'eau détruit l'organomagnésien. Le diiode est essentiellement en solution dans le toluène. Il faut une forte agitation pour qu'il repasse en solution aqueuse où il réagit sur le thiosulfate.



3) $\rho = 0{,}90 = 90\ \%$.

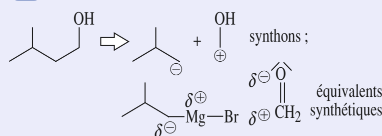
4)



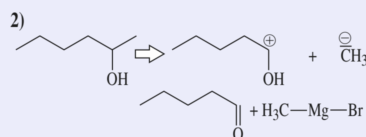
18 1) Un halogénure de 1,2-diméthylpropylmagnésium.

2) Un halogénure d'éthylmagnésium : *Et*MgX.

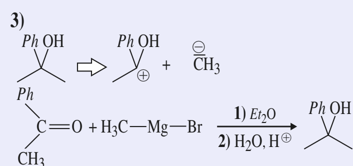
19 1)



2)



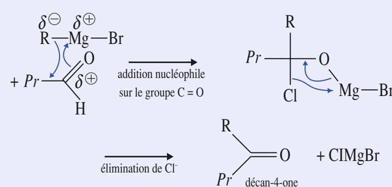
3)



20 1) Halogénure d'éthylmagnésium + éthanoate d'alkyle.

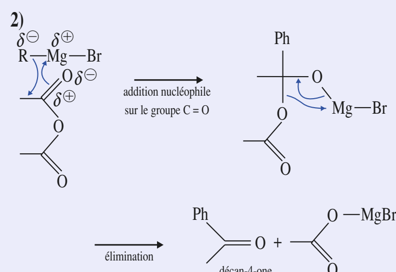
2) Halogénure de pentylmagnésium + éthanoate d'alkyle.

21 1) R-MgX symbolise le bromure d'hexylmagnésium.

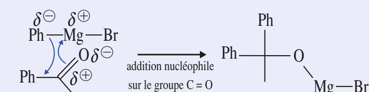


La cétone formée est moins réactive que le chlorure d'acyle ; à basse température, la réaction de l'organomagnésien sur la cétone peut être évitée.

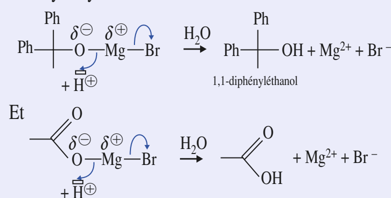
2)



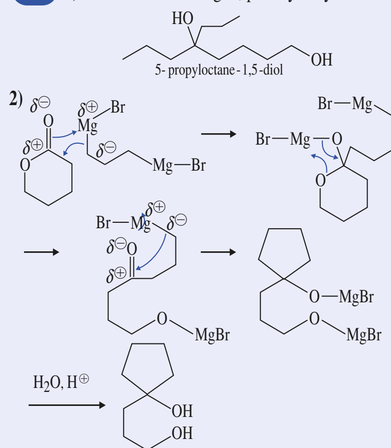
L'organomagnésien réagit sur la cétone formée :



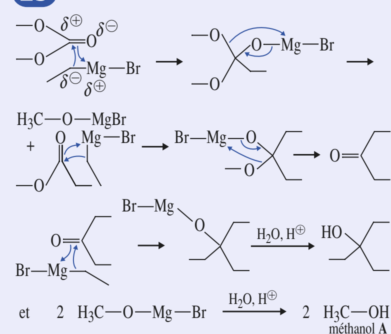
Puis hydrolyse acide :



22 1) Addition de 2 *Pr*MgBr, puis hydrolyse :



23



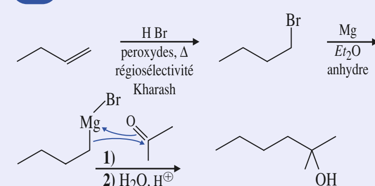
24 Produit :



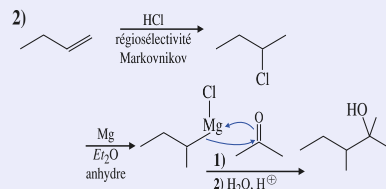
Schéma réactionnel comme au **23**.

25 Hexan-3-one ou chlorure de propanoyle ou propanoate d'alkyle.

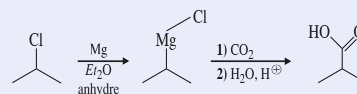
26 1)



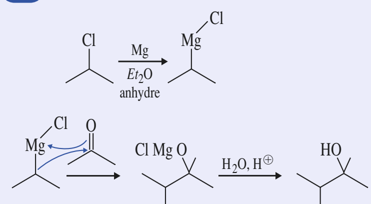
2)



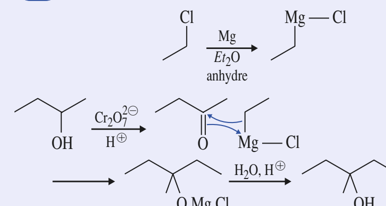
27



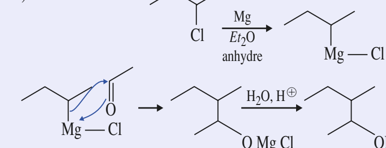
28



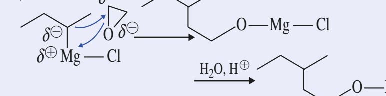
29 a)



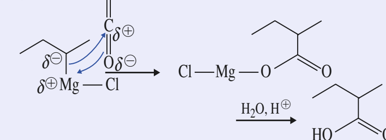
b)



c)



d)



Chapitre 9

1 • a est homogène au produit d'une puissance par le carré d'un temps :
$a = P.v^{-2} = 5.10^{-13}$ J.s $\approx 10^{21}\,h$: objet classique.
• a est homogène au produit d'une énergie x par un temps :
$a = E.\lambda/c = 1{,}6.10^{-33}$ J.s $\approx 3\,h$: objet quantique.

2 **1)** 91,3 nm.
2) 0,850 eV ; $\lambda_{4\to3} = 1\,878$ nm ; $\lambda_{4\to2} = 487$ nm ; $\lambda_{4\to1} = 97{,}4$ nm.

3 **1)** et **2)** $\lambda_{3\to2} = 657$ nm ; $\lambda_{3\to1} = 103$ nm.
3) 1,511 eV ; 145,5 kJ.mol^{-1}.

4 **1)** Pour $\lambda = 97{,}35$ nm , $\varepsilon = 12{,}75$ eV ;
$E_n = E_1 + \varepsilon = -0{,}85$ eV , donc $n = 4$.
2) $\lambda_{4\to3} = 1\,878$ nm ; $\lambda_{4\to2} = 486{,}9$ nm ; $\lambda_{4\to1} = 97{,}4$ nm .

5 **2)** E_i représente l'énergie d'ionisation à l'état fondamental.
3) Li^{2+} est hydrogénoïde mais pas Be^+ qui a 3 électrons.
4) $E_i = Z^2.E_i(H)$; pour He^+, $E_i = 4.13{,}6 = 54{,}4$ eV ; pour Li^{2+}, $E_i = 9.13{,}6 = 122{,}4$ eV.
5) He^+ : – 54,4 ; – 13,6 ; – 6,04 ; – 3,4 eV.
Li^{2+} : – 122,4 ; – 30,6 ; – 13,6 ; – 7,65 eV.

6 **1)** Une surface nodale est une surface sur laquelle la fonction d'onde s'annule .
2) Ce sont des sphères dont les rayons sont solutions de l'équation :
$$\left(6 - \frac{4r}{a_0} + \frac{4r^2}{9a_0^2}\right) = 0 \,;\, r = 1{,}9a_0 \text{ et } r = 7{,}1a_0.$$

7 **1)** Plans de symétrie : xOy ; xOz et yOz ; plans d'antisymétrie : plans verticaux ayant pour trace les bissectrices des axes Ox et Oy.
2) Le plan xOy étant plan de symétrie, il suffit de considérer le demi-espace $z \geqslant 0$; en partant de l'axe des x et en tournant dans le sens trigonométrique :
+ ; – ; – . + ; + ; – ; – ; +
3) Le long des axes Ox et Oy.

8 **1)** Plans de symétrie : xOz ; plans perpendiculaires au plan xOz et ayant pour traces les bissectrices des axes Ox et Oz. Plans d'antisymétrie : plans xOy et yOz.
2) Le plan xOz étant plan de symétrie, il suffit de considérer le demi-espace $y \geqslant 0$: en partant de l'axe des x et en tournant dans le sens trigonométrique :
+ ; + ; – ; – ; + ; + ; – ; –
3) Le long des bissectrices des axes Ox et Oz.

9 **1) b)**.
2) c) avec 2 électrons célibataires à spins parallèles.
3) a).
4) c) ; a) ; d).

10 **1)** S : $1s^22s^22p^63s^23p^4$.
2) $\sigma_{1s} = 0{,}30$; $\sigma_{2s} = \sigma_{2p} = (2.0{,}85) + (7.0{,}35) = 4{,}15$;
$\sigma_{3s} = \sigma_{3p} = (2.1) + (8.0{,}85) + (5.0{,}35) = 10{,}55$.
$Z^*_{1s} = 16 - 0{,}30 = 15{,}7$; $Z^*_{2s} = Z^*_{2p} = 16 - 4{,}15 = 11{,}85$;
$Z^*_{3s} = Z^*_{3p} = 16 - 10{,}55 = 5{,}45$.

21 **1)** Pour comparer les énergies orbitalaires de deux configurations [Ar] $4s^2$ et [Ar] $3d^2$, il suffit de comparer les énergies orbitalaires ε_{4s} et ε_{3d}. On calcule les charges effectives correspondantes, puis les énergies :
• $\sigma_{4s} = (2) + (8) + (8 \times 0{,}85) + 0{,}35 = 17{,}15$
$Z^*_{4s} = 20 - 17{,}15 = 2{,}85$
$$\varepsilon_{4s} = -13{,}6 \times \left(\frac{2{,}85}{3{,}7}\right)^2 = -8{,}07 \text{ eV}$$
• $\sigma_{3d} = 18 + 0{,}35 = 18{,}35$
$Z^*_{3d} = 20 - 18{,}35 = 1{,}65$
$$\varepsilon_{3d} = -13{,}6 \times \left(\frac{1{,}65}{3}\right)^2 = -4{,}11 \text{ eV}$$
La configuration [Ar] $4s^2$, qui a une énergie inférieure à celle de la configuration [Ar] $3d^2$ correspond donc à l'état fondamental du calcium
Les calculs d'énergie orbitalaire confirment donc la règle empirique de Klechkowski.
2) Le niveau $4s$ n'étant pas dégénéré, les deux électrons $4s$ ont donc leurs spins appariés : la configuration [Ar] $4s^2$ est diamagnétique. Le niveau $3d$ étant 5 fois dégénéré, la règle de Hund s'applique et dans l'état le plus stable correspondant à la configuration [Ar] $3d^2$, les deux électrons $3d$ ont donc leurs spins parallèles : la configuration [Ar] $3d^2$ est paramagnétique.

12 **1)** Ba (Z = 56) :
$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}5s^25p^66s^2$
2) [Xe] $6s^2$.
3) $\sigma_{6s} = (46.1) + (8.0{,}85) + 0{,}35 = 53{,}15$;
$Z^*_{6s} = 56 - 53{,}15 = 2{,}85$.
4) Pour calculer l'énergie orbitalaire ε, il faut remplacer n par n^* ; pour $n = 6$, $n^* = 4{,}2$.
$$\text{D'où } \varepsilon_{6s} = -13{,}6.\left(\frac{2{,}85}{4{,}2}\right)^2 = -6{,}26 \text{ eV .}$$
Ba et Ba^{2+} ne diffèrent que par le nombre de leurs électrons de valence.
$E_i = E(Ba^{2+}) - E(Ba) = 0.\varepsilon_{6s} - 2.\varepsilon_{6s} = 12{,}52$ eV.

13 **1)** Na(Z = 11) : $1s^22s^22p^63s^1$;
Mg(Z = 12) : $1s^22s^22p^63s^2$.
2) Na : [Ne]$3s^1$; Mg(Z = 12) : [Ne]$3s^2$.
3) Na : $\sigma_{3s} = 2 + (8.0{,}85) = 8{,}8$; $Z^*_{3s} = 11 - 8{,}8 = 2{,}2$;
Mg : $\sigma_{3s} = 2 + (8.0{,}85) + 0{,}35 = 9{,}15$;
$Z^*_{3s} = 12 - 8{,}8 = 2{,}85$.
4) Pour $n = 2$ et 3, $n^* = n$.
• Na : $\varepsilon_{3s} = -13{,}6.\left(\frac{2{,}2}{3}\right)^2 = -7{,}3$ eV ;
1re ionisation : $E_{i1} = E(Na^+) - E(Na)$;
$= 0.\varepsilon_{3s}(Na^+) - \varepsilon_s(Na) = 7{,}3$ eV .
2e ionisation :
– Dans Na^+ : $\sigma_{2s} = \sigma_{2p} = (2.0{,}85) + (7.0{,}35) = 4{,}15$;
$Z^*_{2s} = Z^*_{2p} = 6{,}85$.
$$\varepsilon_{2p} = -13{,}6.\left(\frac{6{,}85}{2}\right)^2 = -159{,}5 \text{ eV .}$$
– Dans Na^{2+} : $\sigma_{2s} = \sigma_{2p} = (2.0{,}85) + (6.0{,}35) = 3{,}80$;
$Z^*_{2s} = Z^*_{2p} = 7{,}2$;
$$\varepsilon_{2s} = \varepsilon_{2p} = -13{,}6.\left(\frac{7{,}2}{2}\right)^2 = -176{,}2 \text{ eV.}$$
$Na^+ \longrightarrow Na^{2+} + e^-$
$E_{i2} = 7.\varepsilon_{2p}(Na^{2+}) - 8.\varepsilon_{2p}(Na^+) = 42{,}6$ eV .
• Mg : $\varepsilon_{3s} = -13{,}6.\left(\frac{2{,}85}{3}\right)^2 = -12{,}3$ eV .
1re ionisation : $E_{i1} = E(Mg^+) - E(Mg)$
$= 1.\varepsilon_{3s}(Mg^+) - 2.\varepsilon_{3s}(Mg)$.
Dans Mg^+ : $\sigma_{3s} = 2 + (8.0{,}85) = 8{,}8$; $Z^*_{3s} = 3{,}2$;
$\varepsilon_{3s} = -13{,}6.\left(\frac{3{,}2}{3}\right)^2 = -15{,}5$ eV ;
d'où : $E_{i1} = 1.\varepsilon_{3s}(Mg^+) - 2.\varepsilon_{3s}(Mg) = 9{,}1$ eV .
2e ionisation : $E_{i2} = E(Mg^{2+}) - E(Mg^+) = 0 - 1.\varepsilon_{3s}(Mg^+)$ $= 15{,}5$ eV ; $\varepsilon_{3s}(Mg^{2+}) - 2.\varepsilon_{3s}(Mg) = 24{,}6$ eV .
• Pour Na, $E_{i2} \approx 6\,E_{i1}$ alors que pour Mg, $E_{i2} \approx 1{,}5\,E_{i1}$.

14 **1)** V (Z = 23) : $1s^22s^22p^63s^23p^63d^34s^2$.
2) Les deux configurations proposées ne diffèrent que par la répartition des électrons dans les O.A. $3d$ et $4s$.
• $1s^22s^22p^63s^23p^63d^34s^2$.
$\sigma_{4s} = 10 + (11.0{,}85) + 0{,}35 = 19{,}7$; $Z^*_{4s} = 3{,}30$;
$\varepsilon_{4s} = -13{,}6.\left(\frac{3{,}30}{3{,}7}\right)^2 = -10{,}82$ eV .
$\sigma_{3d} = 18 + 2.0{,}35 = 18{,}70$; $Z^*_{3d} = 4{,}3$;
$\varepsilon_{3d} = -13{,}6.\left(\frac{4{,}30}{3}\right)^2 = -27{,}94$ eV .
L'énergie orbitalaire ε des électrons $3d$ et $4s$ est :
$$E = 2.E_{4s} + 3.E_{3d} = -105{,}5 \text{ eV}$$
• $1s^22s^22p^63s^23p^63d^54s^0$
$\sigma_{3d} = 18 + 4.0{,}35 = 19{,}4$; $Z^*_{3d} = 3{,}6$;
$\varepsilon_{3d} = -13{,}6\left(\frac{3{,}6}{3}\right)^2 = -19{,}58$ eV .
L'énergie orbitalaire des électrons $3d$ et $4s$ est :
$$E' = 5.\varepsilon_{3d} = -97{,}9 \text{ eV}$$
• Les calculs d'énergie orbitalaire confirment les prévisions de la règle de Klechkowski.
3) $3d^34s^2$ correspond à 3 électrons célibataires, alors que $3d^54s^0$ correspond à 5 électrons célibataires : les deux configurations sont paramagnétiques mais la mesure du moment magnétique permet de les distinguer.

15 **1)** Co (Z = 27) : $1s^22s^22p^63s^23p^63d^74s^2$.
2) Co^{2+} : $1s^22s^22p^63s^23p^63d^74s^0$
ou $1s^22s^22p^63s^23p^63d^54s^2$.
• $1s^22s^22p^63s^23p^63d^54s^2$
$\sigma_{4s} = 10 + (13.0{,}85) + 0{,}35 = 21{,}4$; $Z^*_{4s} = 5{,}6$;
$\varepsilon_{4s} = -13{,}6\left(\frac{5{,}6}{3{,}7}\right)^2 = -31{,}15$ eV .
$\sigma_{3d} = 18 + 4.0{,}35 = 19{,}4$; $Z^*_{3d} = 7{,}6$;
$\varepsilon_{3d} = -13{,}6\left(\frac{7{,}60}{3}\right)^2 = -87{,}28$ eV .
L'énergie orbitalaire E des électrons $3d$ et $4s$ est :
$$E = 2.\varepsilon_{4s} + 5.\varepsilon_{3d} = -498{,}7 \text{ eV}$$
• $1s^22s^22p^63s^23p^63d^74s^0$
$\sigma_{3d} = 18 + 6.0{,}35 = 20{,}1$; $Z^*_{3d} = 6{,}9$;
$\varepsilon_{3d} = -13{,}6\left(\frac{6{,}9}{3}\right)^2 = -71{,}94$ eV .
L'énergie orbitalaire des électrons $3d$ et $4s$ est alors :
$$E' = 7.\varepsilon_{3d} = -503{,}6 \text{ eV}$$
• Les calculs d'énergie orbitalaire confirment que l'ion Co^{2+} a une configuration en $3d^74s^0$.
3) • Dans le cobalt $1s^22s^22p^63s^23p^63d^74s^2$:
$\sigma_{4s} = 10 + (15.0{,}85) + 0{,}35 = 23{,}1$; $Z^*_{4s} = 3{,}9$;
$\varepsilon_{4s} = -13{,}6\left(\frac{3{,}9}{3{,}7}\right)^2 = -15{,}11$ eV .
$\sigma_{3d} = 18 + 6.0{,}35 = 20{,}1$; $Z^*_{3d} = 6{,}9$;
$\varepsilon_{3d} = -13{,}6\left(\frac{6{,}9}{3}\right)^2 = -71{,}94$ eV .
L'énergie orbitalaire E'' des électrons $3d$ et $4s$ est :
$$E'' = 7.\varepsilon_{3d} + 2.\varepsilon_{4s} = -533{,}8 \text{ eV}$$
• $Co \longrightarrow Co^{2+} + 2e^-$: $E_i = E' - E'' = 30{,}2$ eV .
4) Co^{3+} : $1s^22s^22p^63s^23p^63d^6$
$\sigma_{3d} = 18 + 5.0{,}35 = 19{,}75$; $Z^*_{3d} = 7{,}25$;
$\varepsilon_{3d} = -13{,}6\left(\frac{7{,}25}{3}\right)^2 = -79{,}43$ eV.

3e ionisation : $E_{i3} = \varepsilon(Co^{3+}) - \varepsilon(Co^{2+})$
$= 6.\varepsilon_{3d}(Co^{3+}) - 7.\varepsilon_{3d}(Co^{2+}) = 27{,}0$ eV.

16 $2s : D_r(r) = \left(\frac{1}{a_0}\right)^3 . \frac{1}{8} . \left(2 - \frac{r}{a_0}\right)^2 . r^2 . e^{-\frac{r}{a_0}}$;

sa dérivée est :

$$\frac{1}{8a_0^2} . \left(\frac{r}{a_0}\right) . \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) . \left(\frac{r^2}{a_0^2} - \frac{6r}{a_0} + 4\right) . e^{-\frac{r}{a_0}}.$$

Elle s'annule pour $\frac{r}{a_0} = 0$; 0,77 ; 2 ; 5,24 ; ∞.

$D_r(r)$ est maximal pour $\frac{r}{a_0} = 0{,}77$ et 5,24 ;

le rayon de l'O.A. $2s$ est de $5{,}24.a_0 = 277$ pm.

$2p : D_r(r) = \left(\frac{1}{a_0}\right) . \frac{1}{24} . \left(\frac{r}{a_0}\right)^4 . e^{-\frac{r}{a_0}}$; sa dérivée est :

$$\frac{1}{24a_0^2} . \left(\frac{r}{a_0}\right)^3 . e^{-\frac{r}{a_0}} . \left(4 - \frac{r}{a_0}\right).$$

Elle s'annule pour $\frac{r}{a_0} = 0$; 4 ; ∞. $D_r(r)$ est maximal pour

$\frac{r}{a_0} = 4$; le rayon de l'O.A. $2s$ est de $4.a_0 = 212$ pm.

17 **1)** B : $1s^2\ 2s^2\ 2p^1$.
2) $\sigma_{1s} = 0{,}30$; $\sigma_{2s} = \sigma_{2p} = (2 \times 0{,}85) + (2 \times 0{,}35) = 2{,}4$.
$Z^*_{1s} = 5 - 0{,}30 = 4{,}7$; $Z^*_{2s} = Z^*_{2p} = 5 - 2{,}4 = 2{,}6$.
$\rho_{1s} = 11{,}2$ pm ; $\rho_{2s} = \rho_{2p} = 81{,}4$ pm.

18 **1)** Br^- a 36 électrons :
$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6$.
I^- a 54 électrons :
$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}\ 5s^2\ 5p^6$.
2) Pour Br^- : $\sigma_{4s,\,4p} = (10 \times 1) + (18 \times 0{,}85) + (7 \times 0{,}35) = 27{,}75$; $Z^*_{4s,\,4p} = 35 - 27{,}75 = 7{,}25$.
Pour I^- : $\sigma_{5s,\,5p} = (28 \times 1) + (18 \times 0{,}85) + (7 \times 0{,}35) = 27{,}75$; $Z^*_{5s,\,5p} = 53 - 27{,}75 = 7{,}25$.
3) $r(Br^-) = \frac{(3{,}7)^2}{7{,}25} \times 53 = 100$ pm ;

$r(I^-) = \frac{(4{,}0)^2}{7{,}25} \times 53 = 117$ pm.

L'erreur relative est de l'ordre de 50 % : l'approximation de Slater appliquée aux anions donne de mauvais résultats.

19 **1)** Le noyau comporte 74 protons et (184 – 74) = 110 neutrons.
2) 3) 4) Voir le cours.
3) W (Z = 74) :
$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}\ 4f^{14}\ 5s^2\ 5p^6\ 5d^4\ 6s^2$.
W est un métal de transition.

20 **1)** $D_r(r) = R^2(r).r^2 = \left(\frac{A}{a_0^{n-1}}\right)^2 . r^{2n} . \exp\left(\frac{-2Z^*.r}{n.a_0}\right)$

d'où :

$$\frac{dD_r(r)}{dr} = \left(\frac{A}{a_0^{n-1}}\right)^2 . \exp\left(\frac{-2Z^*.r}{n.a_0}\right) . r^{2n-1} . \left(2n - \frac{2Z^*}{n} . \frac{r}{a_0}\right)$$

$\rho = \frac{n^2}{Z^*} . a_0$.

21 **1)** L'affinité électronique d'une espèce *M* est égale à l'énergie nécessaire pour arracher un électron à l'anion M^- gazeux ; elle est égale à l'opposé de l'énergie de premier attachement électronique de *M*.
L'affinité électronique de l'hydrogène correspond à la réaction : $H^-(g) \rightarrow H(g) + e^-$.

2) La configuration de l'anion hydrure H^- est $(1s)^2$, la charge effective vue par un des 2 électrons est : $Z^* = (1 - 0{,}3)$. L'énergie orbitalaire est de l'anion hydrure H^- est donc : $E_1 = 2 \times \left(-13{,}6\left(\frac{0{,}7}{1}\right)^2\right) = -13{,}32$ eV.

Pour H, la configuration est (1s). $Z^* = Z = 1$; $E_1 = -13{,}6$ eV.
$A = E_2 - E_1 = -0{,}27$ eV $= -26$ kJ.mol^{-1}.
3) Le modèle de Slater donne des résultats aberrants puisqu'il conduit à une affinité négative.
4) Les éléments les plus électropositifs sont les alcalins, dans la première colonne de la classification.

22 **1) a)** Voir le cours.
b) O : $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$; S : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^4$.
c) O et S se trouvent dans la 16[e] colonne, O sur la 2[nde] période, S sur la 3[e].
d) Dans une colonne, l'électronégativité décroît donc S est moins électronégatif que O.

2) Dans une colonne, le rayon atomique croît donc S est plus gros que O.

3) a) Dans le modèle de Slater, la résultante des forces électrostatiques s'exerçant sur un électron *i* (force attractive du noyau de charge $+Z.e$, et forces répulsives des autres électrons) est modélisée par une force attractive exercée par un noyau fictif de charge inférieure, $Z_i^*.e$, appelée la charge effective vue par l'électron *i*.
b) Expression du rayon atomique ρ d'un élément :

$$\rho = \frac{n^2}{Z^*} . a_0$$

c) Énergie potentielle électrostatique de deux charges en interaction (énergie coulombienne) :

$$E_p = \frac{q.q'}{4\pi.\varepsilon_0} . \frac{1}{r}.$$

Pour un électron périphérique à une distance ρ du noyau :

$$E_p = \frac{(+Z^*.e).(-e)}{4\pi.\varepsilon_0} . \frac{1}{\rho}.$$

En utilisant l'expression du rayon atomique :

$$E_p = \frac{(+Z^*.e).(-e)}{4\pi.\varepsilon_0} . \frac{Z^*}{n^2.a_0} = \frac{-e^2}{4\pi.\varepsilon_0.a_0} . \left(\frac{Z^*}{n}\right)^2.$$

En admettant que $E_{tot} = E/2$:

$$E_{tot} = -\frac{e^2}{8\pi.\varepsilon_0.a_0} . \left(\frac{Z^*}{n}\right)^2 = -13{,}6 . \left(\frac{Z^*}{n}\right)^2 \text{ eV}.$$

d) Pour O : $\sigma_{2s,\,2p} = (2 \times 0{,}85) + (5 \times 0{,}35) = 3{,}45$; $Z^*_O = 4{,}55$.
Pour S : $\sigma_{3s} = \sigma_{3p} = (2 \times 1) + (8 \times 0{,}85) + (5 \times 0{,}35) = 10{,}55$; $Z^*_S = 5{,}45$.
e) L'énergie de première ionisation d'un atome est égale à la différence des énergies orbitalaires du cation et de l'atome.
Pour l'oxygène : $E(O) = 2\ \varepsilon_{1s}(O) + 6\ \varepsilon_{2s,2p}(O)$ et $E(O^+) = 2\ \varepsilon_{1s}(O^+) + 5\ \varepsilon_{2s,2p}(O^+)$.
$\varepsilon_{1s}(O^+) = \varepsilon_{1s}(O)$ car l'occupation de l'O.A. $1s$ est la même dans les deux édifices. En revanche, $\varepsilon_{2s,2p}(O^+)$ diffère de $\varepsilon_{2s,2p}(O)$ car la perte d'un électron modifie les constantes d'écran de ce groupe.
Pour O^+ : $\sigma_{2s,\,2p} = (2 \times 0{,}85) + (4 \times 0{,}35) = 3{,}10$; $Z^*_{O+} = 4{,}90$.

$E(O) = -13{,}6 \times \left(\frac{4{,}55}{2}\right)^2 = -70{,}39$ eV ;

$E(O^+) = -13{,}6 \times \left(\frac{4{,}90}{2}\right)^2 = -81{,}63$ eV.

$E_{i1} = 5\ \varepsilon_{2s,2p}(O^+) - 6\ \varepsilon_{2s,2p}(O) = +14{,}16$ eV.
De même, pour le soufre : $E_{i1} = 5\ \varepsilon_{3s,3p}(S^+) - 6\ \varepsilon_{3s,3p}(S)$.

Pour S^+ : $\sigma_{3s,\,3p} = (2 \times 1) + (8 \times 0{,}85) + (4 \times 0{,}35) = 10{,}20$; $Z^*_S = 5{,}80$.

$E(S) = -13{,}6 \times \left(\frac{5{,}45}{3}\right)^2 = -44{,}88$ eV ;

$E(S^+) = -13{,}6 \times \left(\frac{5{,}80}{3}\right)^2 = -50{,}83$ eV.

$E_{i1} = 5\ \varepsilon_{3s,3p}(S^+) - 6\ \varepsilon_{3s,3p}(S) = +15{,}13$ eV.
D'après les données expérimentales, $E_{i1}(O) \approx 1{,}5\ E_{i1}(S)$ alors que le modèle de Slater fournit : $E_{i1}(O) \approx E_{i1}(S)$.

23 **1)** $N_2/N_1 = 4.10^{-171}$.
2) $N_2/N_1 = 2.10^{-26}$.
3) $10{,}3.10^3$ K.
4) Non, car de telles températures ne peuvent être atteintes de manière contrôlée.

24 **1)** 13,6 eV.
2) 10,2 eV ; 10,2 V, tension qu'il est facile d'obtenir : il est donc possible d'exciter des atomes d'hydrogène en les bombardant avec un faisceau d'électrons accélérés par une d.d.p. de quelques volts.
3) $\lambda_{2\rightarrow1} = 121{,}9$ nm.

25 **1)** *Cf.* cours.
2) $P(R_1, R_2)$ = mesure de l'aire comprise entre la courbe donnant $D(r)$, l'axe horizontal et les deux verticales d'abscisses respectives R_1 et R_2.

3) $P(R_1, R_2) = \int_{R_1}^{R_2} D(r).dr = \int_{R_1}^{R_2} \left(\frac{1}{a_0}\right)^3 . 4e^{-\frac{2r}{a_0}} . r^2 . dr$.

4) On effectue un changement de variable : $t = 2r/a_0$; on note t_1 et t_2 les valeurs correspondant à R_1 et R_2.

$$P(t_1, t_2) = \int_{t_1}^{t_2} \frac{1}{2} . e^{-t} . t^2 . dt = \left[\left(-\frac{t^2}{2} - t - 1\right) . e^{-t}\right]_{t_1}^{t_2}$$

a) $R_1 = 0{,}9.a_0$; $R_2 = 1{,}1.a_0$, soit $t_1 = 1{,}8$; $t_2 = 2{,}2$; $P(R_1, R_2) = 0{,}108$.
b) $R_1 = 0{,}5.a_0$; $R_2 = 1{,}5.a_0$, soit $t_1 = 1$; $t_2 = 3$; $P(R_1, R_2) = 0{,}497$.

26 **1)** Dans la boîte : $E = K + E_p(x) = K > 0$, donc :

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \alpha^2.\Psi = 0, \text{ avec } \alpha^2 = \frac{8\pi^2.m.E}{h^2} > 0$$

Les solutions générales sont de la forme :
$\Psi = A.\cos(\alpha.x) + B.\sin(\alpha.x)$.
• Solution paire en x : $\Psi = A.\cos(\alpha.x)$;
• solution impaire en x : $\Psi = B.\sin(\alpha.x)$.

2) La condition de normation : $1 = \int_{-a/2}^{a/2} A^2.\cos^2(\alpha.x).dx$ fournit $A = \sqrt{\frac{1}{a}} = B$.

3) • La condition $\Psi(-a/2) = \Psi(+a/2) = 0$ impose :

$$\alpha = \frac{(2k+1)\pi}{a}, \text{ soit } E_{pair} = (2k+1)^2 . \frac{h^2}{8.m.a^2}$$

• La condition $\Psi(-a/2) = \Psi(+a/2) = 0$ impose :

$$\alpha = \frac{(2k)\pi}{a}, \text{ soit } E_{impair} = (2k)^2 . \frac{h^2}{8.m.a^2}$$

• Les énergies du système sont : $E_n = n^2 . \frac{h^2}{8.m.a^2}$, n entier > 0.
4) P est un électron ($m = 9{,}1.10^{-31}$ kg) ; $a = 500$ pm : $E_n = 2{,}41.10^{-19}$ J $= 1{,}5$ eV.
• P est une molécule de diazote ($M(N_2) = 28$ g.mol^{-1}) ; $a = 1$ µm : $E_n = 1{,}18.10^{-30}$ J $= 7{,}4.10^{-12}$ eV.

27 **1)** La conservation de l'énergie du système impose :

$$E_\infty + K = E_n + h\,.\,\nu$$

2) K n'étant pas quantifiée, il en est de même de l'énergie du photon et donc de sa fréquence.

3) $\nu = \dfrac{K - E_2}{h} \geqslant \dfrac{-E_2}{h} = 8{,}2\,.\,10^{14}$ Hz ,

soit $\lambda \leqslant 365$ nm $= \lambda_{\text{lim}}$ de la série de Balmer.

Chapitre 10

1 **1)** c) d) ; **2)** b) c) ; **3)** c) ; **4)** c)

2 **1) a)** $\sigma_s = \dfrac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(1s_1 + 1s_2) \Rightarrow S = 0{,}623$.

b) $\sigma_s^* = \dfrac{1}{\sqrt{2(1-S)}}\,.\,(1s_1 - 1s_2)$; $\sigma_s^* = 1{,}15\,(1s_1 - 1s_2)$.

2) a) $\Delta E'_\sigma = \dfrac{\beta_{12} - S'\,.\,E_{\text{H}}}{1+S'} \Rightarrow S' = 0{,}583$.

b) $S' < S \Rightarrow d_{\text{H–H}}\,(\text{H}_2^+) > d_{\text{H–H}}\,(\text{H}_2)$: interaction plus faible.

3 **1) a)** $He_2 : \sigma_s^2\sigma_s^{*2}$.

b) $I(He_2) = 0$. La molécule n'existe pas.

2)

ion	He_2^+	He_2^{2+}	He_2^{3+}
configuration électronique	$\sigma_s^2\sigma_s^{*1}$	σ_s^2	σ_s^1
indice de liaison	0,5	1	0,5
bilan énergétique des interactions	$2\Delta E_\sigma + \Delta E_{\sigma^*}$	$2\Delta E_\sigma$	ΔE_σ

Plus le bilan énergétique est favorable, plus la distance entre les deux noyaux est petite :

$$d(He_2^{2+}) < d(He_2^{3+}) < d(He_2^+)$$

4 **1) a)** 3 ; 4. **b)** 3 ; 4. **c)** 1 ; 9. **d)** 2 ; 5. **e)** 6 ; 7. **f)** 8.

5 **1)** $2s$ et $2p$.

2) Pas d'interaction entre $2s$ et $2p_z$: diagramme non corrélé.
3) Diagramme non corrélé.
4) $\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\sigma_z^2\pi_x^2\pi_y^2\pi_x^{*2}\pi_y^{*2}$; $I(F_2) = 1$.
La molécule n'est pas paramagnétique (pas d'électrons célibataires).
5) $|\overline{F}-\overline{F}|$ cf. § 3.3.3.
6) $F_2^+ : \sigma_s^2\sigma_s^{*2}\sigma_z^2\pi_x^2\pi_y^2\pi_x^{*2}\pi_y^{*1}$; $I(F_2^+) = 1{,}5$.
$F_2^- : \sigma_s^2\sigma_s^{*2}\sigma_z^2\pi_x^2\pi_y^2\pi_x^{*2}\pi_y^{*2}\sigma_z^{*1}$; $I(F_2^-) = 0{,}5$.

$$d(F_2^+) < d(F_2) < d(F_2^-).$$

6 **1)** Interaction entre les O.A. ns et np_z, c'est le cas lorsque les énergies de ces O.A. sont voisines.

2) a) Ar : [Ne]$3s^23p^6$; Cl : [Ne] $3s^23p^5$; S : [Ne] $3s^23p^4$; P : [Ne] $3s^23p^3$.
b) α) $\sigma_{sz}^2\sigma_{sz}^{*2}\pi_x^2\pi_y^2\sigma_{zs}^2\pi_x^{*2}\pi_y^{*2}\sigma_{zs}^{*2}$.
β) $\sigma_{sz}^2\sigma_{sz}^{*2}\pi_x^2\pi_y^2\sigma_{zs}^2\pi_x^{*2}\pi_y^{*2}$.
γ) $\sigma_{sz}^2\sigma_{sz}^{*2}\pi_x^2\pi_y^2\sigma_{zs}^2\pi_x^{*1}\pi_y^{*1}$.
δ) $\sigma_{sz}^2\sigma_{sz}^{*2}\pi_x^2\pi_y^2\sigma_{zs}^2$.
c) $I(\alpha) = 0$; $I(\beta) = 1$; $I(\gamma) = 2$; $I(\delta) = 3$.
Ar_2 n'existe pas. Par stabilité décroissante :

$$P_2 > S_2 > Cl_2.$$

d) Seule S_2 est paramagnétique.

7 **1)** C : $1s^22s^22p^2$; N : $1s^22s^22p^3$.

2) Interaction entre les O.A. $2s$ et $2p_z$; elles sont symétriques par rapport à l'axe de la liaison et d'énergies voisines.

3) a) α) $\sigma_{sz}^2\sigma_{sz}^{*2}\pi_x^1\pi_y^1$ paramagnétique.
β) $\sigma_{sz}^2\sigma_{sz}^{*2}\pi_x^2\pi_y^2$ diamagnétique.
γ) $\sigma_{sz}^2\sigma_{sz}^{*2}\pi_x^2\pi_y^2\sigma_{sz}^2$ diamagnétique.
b) α) $\sigma_{sz}^2\sigma_{sz}^{*2}\pi_x^2\pi_y^2$ diamagnétique.
β) $\sigma_{sz}^2\sigma_{sz}^{*2}\pi_x^2\pi_y^2\sigma_z^2$ diamagnétique.
γ) $\sigma_{sz}^2\sigma_{sz}^{*2}\pi_x^2\pi_y^2\sigma_{zs}^2\pi_x^{*1}\pi_y^{*1}$ paramagnétique.
4) a) $I(\alpha) = 1$; $I(\beta) = 2$; $I(\gamma) = 3$.
Énergie de liaison la plus élevée γ : C_2^{2-}.

$$d(C_2^{2+}) > d(C_2) > d(C_2^{2-}).$$

b) $I(\alpha) = 2$; $I(\beta) = 3$; $I(\gamma) = 2$.
Énergie de liaison la plus élevée β : N_2.

$$d(N_2^{2-}) > d(N_2^{2+}) > d(N_2).$$

8 **1) a)** Voir le *document* 18.
b) $\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\sigma_z^2\pi_x^2\pi_y^2\pi_x^{*1}\pi_y^{*1}$.
2) Paramagnétique, car elle possède des électrons célibataires.
3) $I(O_2) = 2$; $I(O_2^-) = 1{,}5$; $I(O_2^{2-}) = 1$; $I(O_2^+) = 2{,}5$; plus l'indice de liaison est élevée, plus la longueur de liaison est petite.

9 **1)** H : $1s^1$; Li : $1s^22s^1$.
O.A. de valence : $1s$ pour H ; $2s$ pour Li.
2) a) L'intégrale de recouvrement est nulle pour l'O.A. $2s$ avec les O.A. $2p_x$ ou $2p_y$ car ces orbitales n'ont pas les mêmes propriétés de symétrie par rapport à l'axe de la liaison (colinéaire à l'axe $z'z$).
$S(1s, 2p_z) \neq 0$ car les O.A. $1s$ et $2p_z$ sont symétriques par rapport à l'axe de la liaison.
b) p_x et p_y n'interagissent pas avec l'O.A. $1s$ de l'atome d'hydrogène et restent donc développées sur l'atome de lithium constituant les O.M. n_x et n_y.
3) a) LiH : $1\sigma^2$.
b) $I = 1$.
c) Non.
d) Sur l'atome d'hydrogène car l'O.M. 1σ est une O.M. liante et le coefficient le plus important dans son expression est celui relatif à l'O.A. de plus basse énergie : $1s$(H).
e) Li–H. La densité de probabilité de présence des électrons est plus importante au voisinage de l'hydrogène $\overset{+\delta}{\text{Li}}\!-\!\overset{-\delta}{\text{H}}$.

10 **1)**

espèce	N_e	configuration	magn.	O.L.
BN	8	$\sigma_{sz}^2\,\sigma_{sz}^{*2}\,\pi_x^2\,\pi_y^2$	dia.	2(2π)
CO	10	$\sigma_{sz}^2\,\sigma_{sz}^{*2}\,\pi_x^2\,\pi_y^2\sigma_{zs}^2$	dia.	3(1σ + 2π)
CN	9	$\sigma_{sz}^2\,\sigma_{sz}^{*2}\pi_x^2\,\pi_y^2\sigma_{zs}^1$	para.	2,5(0,5σ + 2π)
CN^-	10	$\sigma_{sz}^2\,\sigma_{sz}^{*2}\pi_x^2\,\pi_y^2\sigma_{zs}^2$	dia.	3(1σ + 2π)
NO	11	$\sigma_{sz}^2\,\sigma_{sz}^{*2}\pi_x^2\,\pi_y^2\sigma_{zs}^2\,\pi_x^{*1}$	para.	2,5(1σ + 1,5π)
NO^+	10	$\sigma_{sz}^2\,\sigma_{sz}^{*2}\pi_x^2\,\pi_y^2\sigma_{zs}^2$	dia.	3(1σ + 2π)

2) a) $d_{\text{CN}^-} < d_{\text{CN}}$; **b)** $d_{\text{NO}^+} < d_{\text{NO}}$; **c)** $d_{\text{CO}} < d_{\text{BN}}$;
Liaison d'autant plus courte que O.L. est grand (**a**, **b**, **c**).

11 **1)** I : [Kr] $4d^{10}5s^25p^5$.
O.A. de valence $5s$ et $5p$.
2) Interaction entre les O.A. s et p_z. Leur énergie est assez voisine.
3) Configuration de valence : $I_2 = \sigma_{sz}^2\sigma_{sz}^{*2}\pi_x^2\pi_y^2\sigma_{zs}^2\pi_x^{*2}\pi_y^{*2}$.
$I_2^+ = \sigma_{sz}^2\sigma_{sz}^{*2}\pi_x^2\pi_y^2\sigma_{zs}^2\pi_x^{*2}\pi_y^{*1}$.
$I(I_2) = 1$; $I(I_2^+) = 1{,}5$; $d(I_2^+) < d(I_2)$.
4) a) État excité de I_2 : $\sigma_{sz}^2\sigma_{sz}^{*2}\pi_x^2\pi_y^2\sigma_{zs}^2\pi_x^{*2}\pi_y^{*1}\sigma_{zs}^{*1}$.
b) Domaine du visible ; radiation de couleur vert-jaune.
c) Couleur complémentaire du vert : rouge-violet.
d) ε = E (état excité) – E (état fondamental)

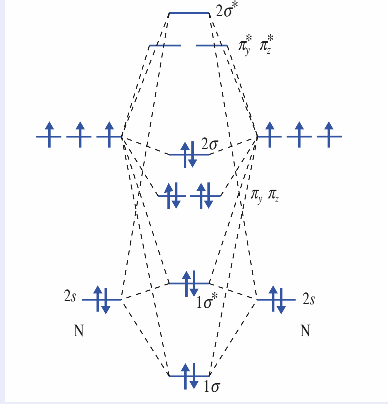
$$\varepsilon = \frac{h.c}{\lambda} = 3{,}70\,.\,10^{-19}\ \text{J} = 2{,}31\ \text{eV}.$$

12 **1) a)** Voir les *documents* 7b, 8b et 12.
b) $H_2^{2-} : \sigma_s^2\sigma_s^{*2}$; $I(H_2^{2-}) = 0$.
c) Ces deux espèces n'existent pas. L'hélium existe à l'état monoatomique.

2) a) Le recouvrement latéral d'O.A. est moins efficace que le recouvrement axial.
b) Voir le *document* 22 et 29.
c) La configuration électronique de valence de la molécule de dioxygène fait apparaître deux électrons célibataires.
d) Paramagnétisme.
e) $|\dot{\underline{O}}-\dot{\underline{O}}|$.
f) Caractère oxydant.

13 **1) a)** N : $1s^22s^22p^3$.
b) $|N{\equiv}N|$ liaison covalente triple ; moment dipolaire nul.
c) Quelques centaines de kJ . mol^{-1} :
liaison triple ≈ 900 kJ . mol^{-1}.
d) Gaz inerte. ex synthèse d'un organomagnésien mixte.

2) a) Les O.A. de valence $2s$ et $2p$.
b)



c) $1\sigma^21\sigma^{*2}\pi_y^2\pi_z^22\sigma^2$.
$I(N_2) = 3$ en accord avec la triple liaison du **1) b)**.
Les O.M. 2σ et $1\sigma^*$, non liantes, correspondent aux deux doublets non liants.
d) Lorsqu'on éloigne les deux atomes d'azote, le recouvrement des O.A. est moins efficace et les stabilisations ou déstabilisations des O.M. par rapport aux O.A. de départ diminuent.

14 **1)** Voir le *document* 22 b et le *paragraphe* 3.3.3.

2) Les niveaux sont inversés à cause de l'interaction entre les O.A. $2s$ et $2p_z$ (si $z'z$ est l'axe passant par les deux noyaux).

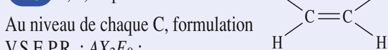
3) $N_e = 9 + 1 = 10$ électrons de valence.
$1\sigma^22\sigma^2(1\pi)^23\sigma^2$; $I(CN^-) = 3$.

4) $^{\ominus}|C{\equiv}N|$.

5) L'orbitale 3σ est principalement localisée sur le carbone (représentation schématique de l'O.M.). C'est la H.O. C'est le doublet correspondant qui est mis en jeu dans la liaison de coordination avec le chrome.

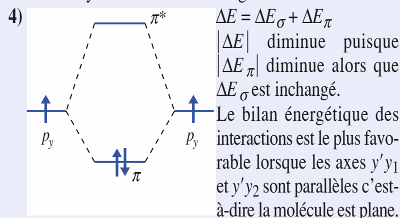
6) a) Même nombre d'électrons.
b) $^{\ominus}|C{\equiv}O|^{\oplus}$.

15 **1) a)** Représentation de Lewis :



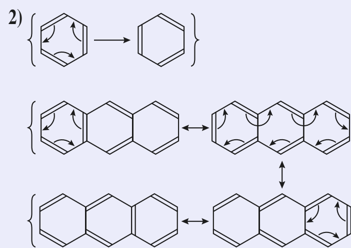
Au niveau de chaque C, formulation V.S.E.P.R. : AX_3E_0 ;
b) Non.

2) a) Il diminue. L'O.M. π est déstabilisée et π^* est stabilisée.
b) Les écarts entres les énergies des O.M. et celles des O.A. diminuent.
3) Symétrie de révolution autour de l'axe $x'x$ passant par les deux noyaux de carbone. Énergie non modifiée.
4)



$\Delta E = \Delta E_\sigma + \Delta E_\pi$
$|\Delta E|$ diminue puisque $|\Delta E_\pi|$ diminue alors que ΔE_σ est inchangé.
Le bilan énergétique des interactions est le plus favorable lorsque les axes $y'y_1$ et $y'y_2$ sont parallèles c'est-à-dire la molécule est plane.

16 1) a) λ_1 ; b) λ_2.
2)

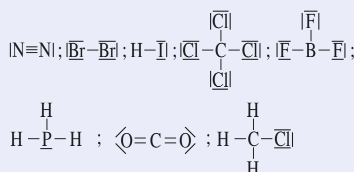


Plus la délocalisation électronique est importante, plus la longueur d'onde à laquelle a lieu l'absorption maximale est élevée.

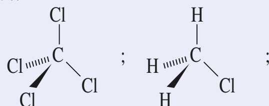
17 1) λ_{max} = 575 nm, radiation de couleur jaune.
L'absorption se fait dans un domaine de longueur d'onde assez étendu (entre 500 et 700 nm).
L'azulène est donc bleu-violet.
L'absorption de ce composé dans les domaines de longueur d'onde assez élevées est à relier à la délocalisation électronique importante qui existe dans la molécule.
2) L'absorption se fait dans l'U.V. lointain ($\lambda \leqslant 130$ nm).
Elle ne modifie pas le spectre d'absorption de l'azulène.
3) a) L'absorbance A est proportionnelle à la concentration c en accord avec la loi de Beer Lambert.
b) D'après la loi de Beer Lambert : $A = \varepsilon . \ell . c = k . c$.
$\varepsilon = \dfrac{k}{\ell}$ avec k coefficient directeur de la portion de droite obtenue en **a)**.
$\varepsilon = 2{,}7 . 10^3 \text{ mol}^{-1} . \text{L} . \text{cm}^{-1}$
$\varepsilon = 2{,}7 . 10^2 \text{ mol}^{-1} . \text{m}^2$.

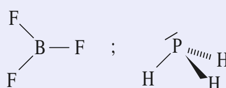
Chapitre 11

1 1)



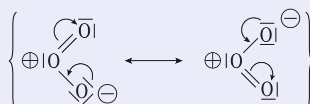
CCl_4 et CH_3Cl tétraédriques, BF_3 triangulaire plane, PH_3 pyramidale.





Molécules polaires : H–I , CH_3Cl , PH_3
Molécules apolaires : N_2 , Br_2, CCl_4 , BF_3, CO_2.
2) Trois effets :
a) effet d'orientation : entre dipôles permanents ;
b) effet d'induction : entre dipôle permanent et dipôle induit ;
c) effet de dispersion : entre dipôles instantanés.
3) Effet de dispersion : tous les couples proposés.
Effet d'induction : b) ; f) ; h) ; i) ; j) ; k) et l).
Effet d'orientation : b) ; h) ; i) ; k).

2 1) a)



b) E_{p1} = - 3,2 . 10^{-21} J = – 20 meV ;
E_{p2} = – 4,0 . 10^{-22} J = – 2,5 meV
c) $\mathbf{E_{p1}} = \mathcal{N}_A . E_{p1} /2$ = – 0,97 kJ . mol^{-1} ;
$\mathbf{E_{p2}} = \mathcal{N}_A . E_{p2} /2$ = – 0,12 kJ . mol^{-1} ;
Interactions de faible énergie.
2) $\mathbf{E_p} = \mathcal{N}_A . E_p$ = – 13 kJ . mol^{-1}.

3 1) E_K = – 8,2 . 10^{-22} J = – 5,1 meV.
2) $\mathbf{E_K} = \mathcal{N}_A . E_K /2$ = – 0,25 kJ . mol^{-1}

4 1) a) p_{induit} s'exprime en C . m et E en V . m^{-1} dans le système international.
b) α s'exprime C . V^{-1} . m^2 et α' en m^3 dans le système international.
c) α' est homogène à un volume d'où son nom : *volume de polarisabilité*.
2) E_D = 2,17 . 10^{-22} J = – 1,36 meV.
$\mathbf{E_D} = \mathcal{N}_A . E_D$ = – 0,13 kJ . mol^{-1}.

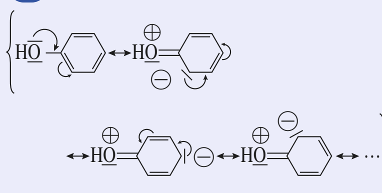
5 1) Pour un atome comme pour un ion, la polarisabilité augmente avec le numéro atomique en descendant dans une colonne de la classification (cf. § 1.3.1.). Un anion est plus gros que l'atome dont il provient , son volume de polarisabilité est donc naturellement lui aussi plus important.
2) Pour les éléments d'une même période, le rayon atomique diminue lorsque le numéro atomique augmente (*cf. chap.* 9 § 6.4.2.1.), le volume de polarisabilité qui est proportionnel au volume de l'atome suit la même évolution. Pour un atome, la polarisabilité augmente avec le numéro atomique en descendant dans une colonne de la classification, c'est le cas pour les gaz nobles.

6 1) Interaction entre moment dipolaire instantané (*cf.* § 1.4.2.).
2) a) $E_L = -(3/4) . [E_{iA} . \alpha_A^2/((4\pi.\varepsilon_0)^2 . d^6)]$
soit avec $\alpha = 4 . \pi . \varepsilon_0 . \alpha'$
$E_L = -(3/4) . [E_{iA} . \alpha'^2_A/d^6]$
b) Pour Cl_2 : E_L = 1,35 . 10^{-20} J = 84 meV, soit $\mathbf{E_L} = \mathcal{N}_A . E_L /2$ = – 4,1 kJ . mol^{-1}.
c) Pour CCl_4 : E_L = 2,09 . 10^{-19} J = 1,30 eV, soit $\mathbf{E_L} = \mathcal{N}_A . E_L /2$ = – 63 kJ . mol^{-1}.
L'interaction de London importante pour CCl_4, justifie son état liquide à température ambiante.

7 1) B : $E_{p\,r}$; C : $E_{p\,a}$ et A : $E_{p\,g}$.
2) Pour $d = \sigma_{LJ}$, $E_{p\,g} = 0$; les énergies potentielles attractive et répulsive se compensent.
3) Le minimum du graphe A correspond à l'état d'équilibre du système ; sa stabilité est alors maximale.
4) $d_{min} = 2 . R_{vdW}$; d'où $R_{vdW} = 0{,}56 . \sigma_{LJ}$.

8 1) Les dihalogènes sont apolaires : ce sont donc des interactions entre dipôles instantanés qui assurent la cohésion des solides et des liquides. L'énergie potentielle d'interaction de London (*cf.* § 1.4.2.) croît en valeur absolue avec la polarisabilité. Celle-ci augmente lorsque le rayon de van der Waals augmente, d'où l'évolution des températures de changement d'état.
2) a) CH_4, CF_4 et CCl_4 sont apolaires : ce sont donc des interactions entre dipôles instantanés qui assurent la cohésion des solides et des liquides ; l'énergie potentielle d'interaction de London (*cf.* § 1.4.2.) croît en valeur absolue avec la polarisabilité qui, en première approximation, est la somme des polarisabilités des liaisons. Celle-ci augmente dans l'ordre CF_4 ; CH_4 ; CCl_4, d'où l'évolution observée pour les températures de fusion.
b) $CHCl_3$, CH_2Cl_2 et CH_3Cl sont polaires et participent aux trois types d'interaction ; la polarité et la polarisabilité (vu les valeurs fournies) décroissent de $CHCl_3$ à CH_3Cl ; d'où l'évolution parallèle des températures de fusion.
CCl_4 est apolaire, mais est le plus polarisable de la série ; il ne participe qu'à des interactions de London , ses températures de changements d'état (les plus élevées de la série) montrent l'importance des interactions de London par rapport aux deux autres.

9 1) a) Formules mésomères du phénol



L'oxygène est « porteur » d'une charge δ+ et le cycle d'une charge δ– ; d'où le sens de $\vec{p_p}$.
b) p(1,2-méthylphénol) = 1,81 D ;
p(1,3-méthylphénol) = 1,45 D.
2) La cohésion des solides résulte d'interactions de van der Waals et de liaisons hydrogène entre molécules. Aucune liaison hydrogène intramoléculaire n'étant possible, les molécules des deux isomères participent au même nombre de liaisons hydrogène intramoléculaires ; la différence observée pour les températures de fusion est à relier à la différence de polarité des deux molécules considérées.

10 1) a) En descendant dans une colonne, la longueur, le volume et donc la polarisabilité de la chaîne augmentent, ce qui se traduit par un accroissement de l'intensité des interactions de van der Waals notamment celles de Debye et de London, d'où l'évolution observée pour les températures de changement d'état.
2) La polarisabilité croissant de C–H à C–I les composés d'une même ligne sont de plus en plus polarisables et les interactions de van der Waals de plus en plus intenses, ce qui explique que les températures d'ébullition croissent de gauche à droite.
3) Relions les composés qui appartiennent à la même diagonale que CH_3-$(CH_2)_4$–**H** et CH_3–**I**. Leurs températures

d'ébullition valent respectivement 36 °C ; 32 °C ; 47 °C ; 38 °C et 42°C, elles sont relativement voisines ; il en est de même pour les composés reliés par toute diagonale parallèle à la première tracée. Cette situation montre que, pour les interactions de van der Waals, leur diminution due à la réduction de la longueur de la chaîne est compensée par leur augmentation due à la présence d'un atome d'halogène de plus en plus volumineux, donc de plus en plus polarisable.

4) En considérant :

$\Delta\theta_{éb} = \theta_{éb}(CH_3\text{–}(CH_2)_n\text{–}X) - \theta_{éb}(CH_3\text{–}(CH_2)_{n-1}\text{–}X)$

pour chaque colonne on trouve environ 32 °C ; ceci est vraisemblablement dû à l'augmentation de polarisabilité liée chaque fois à l'ajout d'un seul groupe CH_2.

11 Les atomes d'hydrogène des groupes hydroxyle O–H et amine N–H ainsi que les doublets non liants des atomes d'oxygène de –OH et de C=O et d'azote de N–H peuvent participer à une liaison hydrogène avec l'eau H–O–H.

12 **1)** *A* et *B* diffèrent par la position relative du groupe CH_3 et du doublet non liant de l'azote par rapport à la liaison C=N ; ce sont donc des diastéréoisomères

2) *B* peut donner une liaison intramoléculaire ce qui diminue sa capacité à donner des liaisons hydrogène intermoléculaires et donc diminue sa température de fusion.

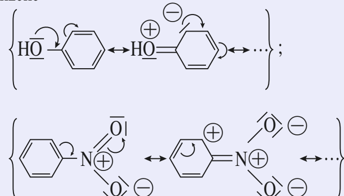
13 La triméthylamine ne peut donner de liaison hydrogène, la *N*-méthyléthanamine peut en donner, mais moins que la propan-1-amine. Cette dernière ayant une molécule linéaire, ses interactions de van der Waals sont plus intenses que celles de la *N*-méthyléthanamine ramifiée (*cf. doc.* 15 *et* § 1.7.1.) ; d'où l'ordre des températures d'ébullition.

14 **1)** Les graphes ont l'allure de ceux du *document* 22.

2) H–Cl, H–Br et H–I ne participent qu'à des interactions de van der Waals, celles-ci augmentent avec la taille de l'atome d'halogène ; d'où les évolutions observées.

3) L'existence de liaisons hydrogène explique les valeurs relatives à l'acide fluorhydrique.

15 **1)** **a)** Formules mésomères du phénol et du nitrobenzène



Les charges partielles apparaissant dans les formules mésomères justifient les sens de $\vec{p}_P$ et $\vec{p}_N$.

b) p(1,2-nitrophénol) = 3,73 D ; p(1,3-nitrophénol) = 5,25 D et p(1,4-nitrophénol) = 5,87 D.

2) **a)** Les isomères 1,3 et 1,4 ne participent pas à des liaisons hydrogène intramoléculaires, ils donnent les mêmes liaisons hydrogène intermoléculaires ; seules les interactions de van der Waals les distinguent. Les valeurs observées sont en accord avec les valeurs des moments dipolaires.

b) L'isomère 1,2, le moins polaire, peut de plus, donner une liaison intramoléculaire, ce qui diminue sa capacité à donner des liaisons hydrogène intermoléculaires et donc diminue sa température de fusion.

16 **1)** d(H…F) = 249 – 92 = 157 pm.

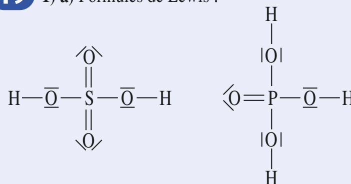
2) d(O–H) = $p(H_2O)/(2.\cos(\theta/2).0{,}32.e)$ = 98 pm (mettre $p(H_2O)$ en unité S.I.) ; d'où d(H…O) = 276 – 98 = 178 pm. $d(H…O) > d(H…F)$ en accord avec $\chi(O) < \chi(F)$.

17 Contrairement à celle du 1,4-hydroxyphénol, la base conjuguée du 1,2-hydroxyphénol peut être stabilisée par la formation d'une liaison hydrogène intramoléculaire, ce qui rend sa formation plus facile et explique que le catéchol soit un acide plus fort que l'hydroquinone.

18 Le chloroéthane ne peut donner de liaison hydrogène avec l'eau, la propanone peut se lier à l'eau par l'atome d'oxygène du groupe C=O et l'acide éthanoïque peut se lier avec l'eau par ses deux atomes d'oxygène et par l'atome d'hydrogène du groupe O-H, d'où :

s(chloroéthane) < s(propanone) < s(acide éthanoïque).

19 **1)** **a)** Formules de Lewis :



Les molécules de ces deux acides sont fortement liées par liaison hydrogène, d'où leur densité et leur viscosité élevées.

2) Un *sirop* de menthe ou de grenadine sucré au glucose ou au fructose est sirupeux car les molécules de sucre donnent de très nombreuses liaisons hydrogène intermoléculaires alors qu'un *sirop* allégé à l'aspartame est très fluide car les molécules de cet édulcorant, présent généralement en faible quantité, donnent peu de liaison hydrogène.

20 **1)** **a)** Ces trois hydrures ont une structure tétraédrique régulière ; ils sont apolaires.

b) Les interactions de van der Waals mises en jeu dans chacun des trois liquides sont celles de London (dispersion).

c) C, Si et Ge appartiennent à la même colonne de la classification, leur taille et donc leur polarisabilité croît dans l'ordre C, Si et Ge, d'où l'évolution des températures d'ébullition.

2) **a)** La polarisabilité des silanes linéaires augmente avec la longueur de leurs molécules. Ne participant qu'à des interactions de dispersion de London, elles sont d'autant plus liées que leur chaîne est longue, d'où l'évolution observée.

b) SiH_3-SiH(SiH_3)-SiH_3 est ramifiée, les dipôles instantanés qui peuvent y apparaître sont plus éloignés les uns des autres que dans l'isomère linéaire Si_4H_{10} (*cf. doc.* 15 et § 1.7.1.) leurs interactions sont alors plus faibles et la température d'ébullition de l'isomère ramifié est inférieure à 108 °C.

21 **1)** La température d'ébullition croît lorsque les chaînes sont plus longues et le nombre de ramifications diminue et lorsqu'apparaissent des possibilités de liaisons hydrogène ; d'ou l'ordre croissant :

$$\theta_{éb}(C) < \theta_{éb}(D) < \theta_{éb}(A) < \theta_{éb}(E) < \theta_{éb}(B).$$

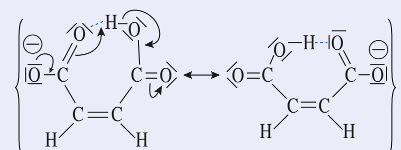
22 **1)** Pour le propan-1-ol (***A***) : bandes dues aux vibrations de O–H (3 300 cm^{-1}), de C–H (2 900 cm^{-1}) et de déformation de C–H (1 400 cm^{-1})

Pour l'acide propanoïque (***B***) : bandes dues aux vibrations de O–H (3 100 cm^{-1}), de C–H (2 900 cm^{-1}) de C=O (1 720 cm^{-1}) et de déformation de C–H (1 400 cm^{-1}).

2) L'existence de liaisons hydrogène dans les solutions concentrées explique l'affaiblissement de la liaison covalente O-H et donc la diminution du nombre d'onde de la bande d'absorption correspondante.

3) $\sigma(O\text{–}H)_B < \sigma(O\text{–}H)_A$ car les liaisons hydrogène sont plus nombreuses dans *B* que dans *A*. De plus, comme la solution A est concentrée, un certain nombre de molécules se dimérisent (*doc.* 26) ce qui affaiblit la liaison O–H.

23 **1)** On raisonne sur la stabilité de $HA^{\ominus}$, base conjuguée du diastéréoisomère Z, H_2A :



$HA^{\ominus}$ est très stabilisé par la liaison hydrogène intramoléculaire qui permet l'écriture d'une formule mésomère. Cette forte stabilisation explique :

– la force de la première acidité de l'isomère Z :

$$pK_{A1}(Z) < pK_{A1}(E)$$

– la faiblesse de la seconde acidité, car A^{2-} se forme plus difficilement $pK_{A2}(Z) > pK_{A2}(E)$.

24 **1)** Énergie d'interaction attractive $E_{att} = -4\varepsilon \times (\sigma/d)^6$.

Énergie d'interaction répulsive $E_{rép} = 4\varepsilon \times (\sigma/d)^{12}$.

Pour le graphe, voir le *document* 12 ou *l'exercice* 7.

2) σ est la valeur de d pour laquelle $E_{LJ} = 0$: les énergies attractive et répulsive se compensent exactement.

3) **a)** $dE_{LJ}(d)/dd = 4(\varepsilon/\sigma).[6.(\sigma/d)^7 - 12.(\sigma/d)^{13}]$.

b) $d_0 = (2)^{1/6}\sigma = 1{,}122.\sigma$.

c) $-\varepsilon$ est la valeur de E_{LJ} lorsque celle-ci est minimale.

d) Voir le *document* 12 ou *l'exercice* 7.

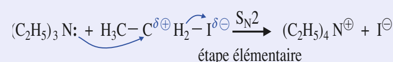
4) R_{vdW} (argon) = $d_0/2$ = 192 pm.

5) En ne comptant qu'une fois chaque interaction entre atomes d'argon, $n = E_{vap}/(\varepsilon/2) \approx 12$.

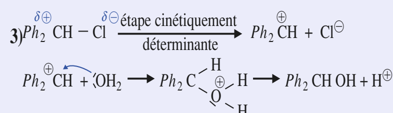
Chapitre 12

1 **1)** **a)** Liaison polarisée ou polaire $H_3C^{\delta\oplus}\text{–}I^{\delta\ominus}$ (*cf.* § 2.1.1). **b)** *cf.* § 2.2.2. **c)** *cf.* § 2.2.1 et *doc.* 6. **d)** *cf.* § 3.2.1. **e)** *cf.* § 3.2.2. et chap. 7, § 3.1.2.2.

2 **1)**



2) Voir le *document* 10.



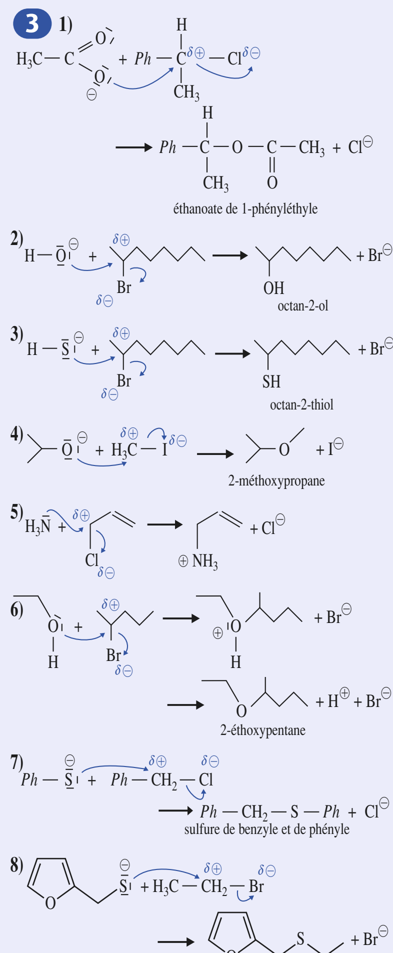
Voir le *document* 16, mais avec 3 états de transition et 2 intermédiaires réactionnels.

4) L'étape unique de la S_N2 ; la première étape de la S_N1.

5) Les états de transition (*T*) sont des maximum d'énergie potentielle ; les intermédiaires réactionnels sont des minimums relatifs d'énergie potentielle ($Ph_2{}^{\oplus}CH$, $Ph_2CH^{\oplus}OH_2$ dans le mécanisme S_N1.

6) Suivi de la concentration croissante en ions hydronium par pH-métrie ou par conductimétrie (*cf. annexes* 2 *et* 4).

3 1)



4 L'obtention rapide d'un précipité de chlorure d'argent caractérise un chlorure d'alkyle tertiaire *(cf. § 3.3.3 et doc. 21)*. Le composé est le 2-chloro-2-méthylbutane.

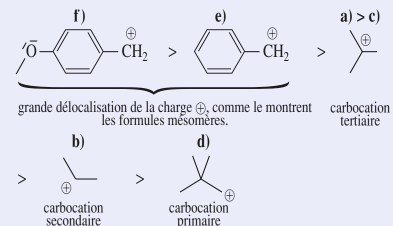
5 **a)** 2-bromobutane > 2-chlorobutane, où « > » signifie « réagit plus vite que ».

b) 1-chlorohexane > chlorocyclohexane (dérivé halogéné secondaire) *(cf. § 3.2.3)*.

c) 1-bromopentane > 3-bromopentane.

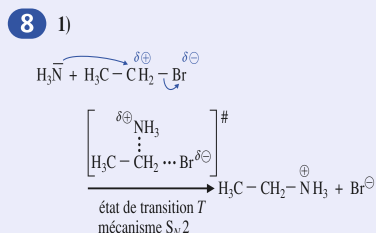
6 (*R*)–octan-2-ol selon un mécanisme S_N2.

7 Réactivité décroissante dans l'ordre de stabilité décroissante des carbocations :



Dans le cas **e)**, la délocalisation de la charge + est un peu moins grande que dans le cas **f)**, en l'absence de la contribution du groupe méthoxyle–OCH_3. Cas **a)** et **c)** : même carbocation, mais le bromure est plus réactif que le chlorure.

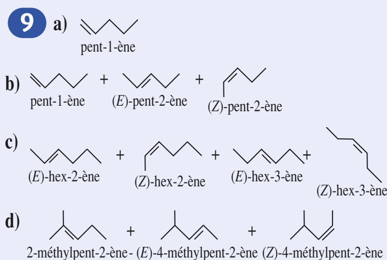
8 1)



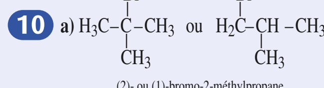
2) *Cf.* graphe de même allure *doc.* 20.

3) a) et **b)** *cf.* § 3.2.3 ■ Influence de la polarité du solvant.

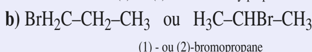
9 **a)**



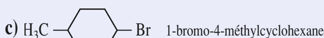
10 **a)**



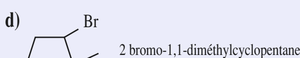
b) $BrH_2C–CH_2–CH_3$ ou $H_3C–CHBr–CH_3$



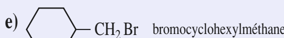
c)



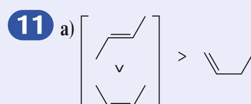
d)



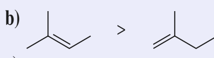
e)



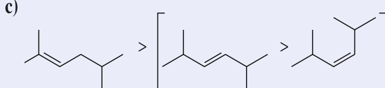
11 **a)**



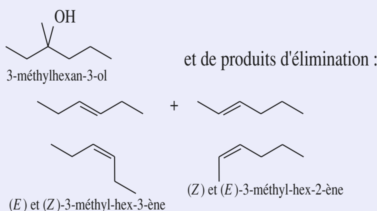
b)



c)



12 **1)** Formation d'un produit de substitution :

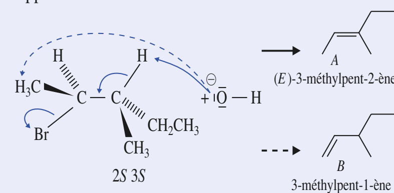


2) Une élévation de température augmente la proportion des produits d'élimination.

3) Dérivé halogéné tertiaire : S_N1 (sans stéréosélectivité) ou E1 (stéréosélectivité partielle, *E* > *Z*).

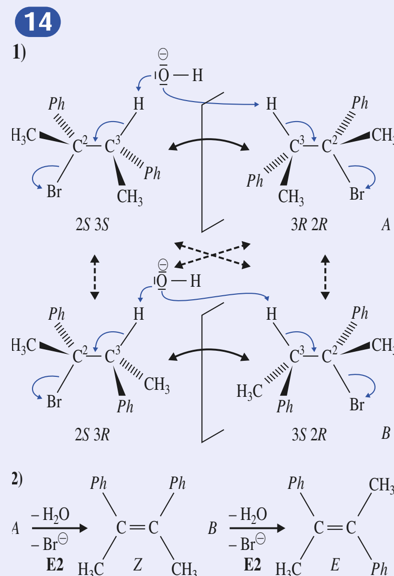
4) Suivi pH-métrique ou conductimétrique de la consommation des ions hydroxyde.

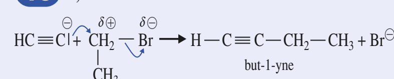
13 Les réactions d'élimination sont ici favorisées par rapport à la réaction de substitution.



A prédomine sur *B* (régiosélectivité Zaïtsev).
Seule la configuration (*E*) est obtenue pour *A* si le mécanisme est E2, à partir du substrat 2*S*, 3*S*, comme à partir du substrat 2*S*, 3*S*.

14 1)





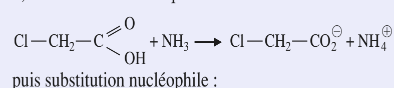
• Bases utilisables : $|\overline{O}^{\ominus}–H$; *Et* $\overline{O}|^{\ominus}$; $^{\ominus}|\overline{N}H_2$

15 Alcool ; éther-oxyde ; amine ; nitrile ; ester carboxylique *(cf. doc. 7)*.

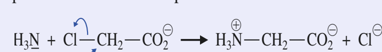
16 *Cf.* § 4.

17 Chimiosélectivité :
C–I réagit plus vite que C–Cl : *cf.* § 3.2.3.
• Régiosélectivité : *cf.* § 4.2.1.
• Stéréosélectivité (partielle *E* > *Z*) : *cf.* § 4.2.2.
• Stéréosélectivité, stéréospécificité : *cf. doc.* 11.

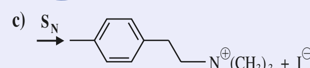
18 **a)**



b) Réaction acido-basique :



puis substitution nucléophile :



c) S_N →

d) $Ph_3P: + CH_2(Ph)-Br \longrightarrow Ph_3\overset{\oplus}{P}-CH_2-Ph + Br^{\ominus}$ ion benzyltriphénylphosphonium

e) $CH_3-C_6H_4-SO_2-O-Et + |C\equiv N|^{\ominus}$

$\xrightarrow{S_N}$ $H_3C-CH_2-C\equiv N$ (propanenitrile) + $CH_3-C_6H_4-SO_3^{\ominus}$ (ion p-toluènesulfonate)

L'anion nucléofuge est très stable, car sa charge ⊖ est délocalisée (ce que montrent les formules mésomères). C'est donc un bon groupe partant.

21 a) $|\overline{I}|^{\ominus} + CH(CH_3)_2-Br \longrightarrow I-CH(CH_3)_2 + Br^{\ominus}$

$Br^{\ominus} + Na^{\oplus} \longrightarrow NaBr\,(s)$

La précipitation de NaBr déplace la première réaction de façon importante vers la droite.

b) $|\overline{F}|^{\ominus}$ + 1-bromopentane ⟶ 1-fluoropentane + $Br^{\ominus}$

L'élimination du 1-fluoropentane du milieu réactionnel par distillation (sa température d'ébullition est beaucoup plus basse que celle des autres constituants) déplace fortement la première réaction vers la droite et la rend pratiquement totale.

20

$Ph-CH_2-Cl \xrightarrow[\text{déterminante}]{\text{cinétiquement}} Cl^{\ominus} + C_6H_5-\overset{\oplus}{C}H_2$

Carbocation relativement stable (charge délocalisée), bien que primaire.

$C_6H_5-\overset{\oplus}{C}H_2 + |C\equiv N|^{\ominus} \longrightarrow C_6H_5-CH_2-C\equiv N$

21

$Cl-CH_2CH_2CH_2-Br + |C\equiv N|^{\ominus} \longrightarrow Cl-CH_2CH_2CH_2-C\equiv N + Br^{\ominus}$

Substitution de Br plus rapide que celle de Cl.

22

a) $H_3C-CH_2-CH_2-Br + |\overline{O}-CH_3^{\ominus}$

ou $H_3C-CH_2-CH_2-\overline{O}|^{\ominus} + H_3C-Br$

(un faible risque d'élimination concurrente dans le premier cas)

b) bromoalcane + carboxylate $R-CO-O^{\ominus}$

c) 2 (bromure secondaire)–Br + dicarboxylate $^{\ominus}O-CO-CH_2-CO-O^{\ominus}$

d) $H_3C-CH_2-Br + |C\equiv N|^{\ominus}$

e) $2\,Bu\text{Br} + S^{2\ominus}$ ou $Bu-\text{Br} + Bu-\overline{S}|^{\ominus}$

23

bromocyclopentane $+ |C\equiv N|^{\ominus} \longrightarrow$ cyclopentyl$-C\equiv N + Br^{\ominus}$

bromocyclopentane $+ |\overline{I}|^{\ominus} \xrightarrow{-Br^{\ominus}}$ iodocyclopentane; iodocyclopentane $+ |C\equiv N|^{\ominus} \xrightarrow{-I^{\ominus}}$ cyclopentyl$-C\equiv N$

$I^{\ominus}$ plus nucléophile que CN ; iodocyclopentane plus électrophile que : bromocyclopentane

L'ensemble de ces deux réactions est plus rapide que la première : $I^{\ominus}$ est catalyseur.

24 a) $Et_3\overset{\oplus}{N}-CH(CH_3)_2 + I^{\ominus}$ b) (bicycle azoté)$\overset{\oplus}{N}-CH(CH_3)_2 + I^{\ominus}$

Doublet de N plus dégagé dans **b)**.

25

(1R, 3R)-1-bromo-1,3-diméthylcyclopentane $\xrightarrow{-Br^{\ominus}}$ carbocation

$\xrightarrow[-H^{\oplus}]{+H_2O}$ (1R, 3R) 50 % + (1S, 3R) 50 %

Obtention en quantités à peu près égales de deux alcools chiraux, diastéréoisomères. Chaque alcool est séparément optiquement actif, le mélange aussi (les deux configurations n'ont pas, *a priori*, des pouvoirs rotatoires opposés).

26 a) Ionisation du bromure tertiaire dans la propanone (solvant polaire et dissociant) ; formation à l'équilibre du mélange équimolaire des deux énantiomères (optiquement inactif) : racémisation.

R ⇄ carbocation + $Br^{\ominus}$ ⇄ S

$C_6H_5-CHCl-CH_3 \underset{}{\overset{-Cl^{\ominus}}{\rightleftarrows}} C_6H_5-\overset{\oplus}{C}H-CH_3$

Carbocation secondaire stabilisé par délocalisation de la charge ⊕

$\xrightarrow[-H^{\oplus}]{+H_2O}$ mélange racémique des deux alcools

27 a) S_N2 avec l'ion cyanure, bon nucléophile :

R-chloroalcane $+ |C\equiv N|^{\ominus} \xrightarrow{\text{propanone}}$ S-nitrile $+ Cl^{\ominus}$

b) Dans le méthanol, solvant faiblement nucléophile, la solvolyse du dérivé halogéné secondaire se réalise principalement par l'intermédiaire d'un carbocation achiral intermédiaire.

iodoalcane $\xrightarrow{-I^{\ominus}}$ carbocation $\xrightarrow[-H^{\oplus}]{+H_3C-OH}$ B + B′ (éthers $-O-CH_3$)

28 Le bromure de benzyle donne un carbocation primaire, stabilisé par délocalisation de la charge ⊕ *e*.
La stabilité de ce carbocation est comparable à celle d'un carbocation alkyle tertiaire.

29 f) < e) < a)

f) compte tenu des liaisons en ponts, le carbocation ne peut être plan ; e) carbocation primaire ; a) carbocation secondaire

a) < b) < c) < d)

b) carbocation tertiaire, iodure plus réactif que bromure ; d) carbocation très stabilisé par délocalisation de la charge, bien que secondaire

30 Bien que l'iodure soit primaire, la complexation avec $Ag^{\oplus}$ fournit un très bon groupe partant favorisant un mécanisme $\mathbf{S_N1}$. Il se forme le 2,2-diméthylpropanol.
Les produits observés résultent d'une isomérisation du carbocation primaire en carbocation tertiaire plus stable, par migration d'un groupe $-CH_3$. C'est ce qu'il faut supposer pour expliquer la formation des produits ; le réarrangement est dit de Wagner-Meerwein.

31 La formation d'un carbocation stabilisé par délocalisation de la charge ⊕*e* et l'absence de nucléophile fort favorisent un mécanisme $\mathbf{S_N1}$.

$(H_3C)_2C(OH)-CH=CH_2$: 2-méthylbut-3-én-2-ol (A′) ; $(H_3C)_2C=CH-CH_2-OH$: 3-méthylbut-2-én-1-ol (A)

Le réarrangement allylique fait intervenir le carbocation allyle intermédiaire.

32 1) S_N1.
2) *Cf. cours* § 3.3.
3) *Cf. doc.* 16 *et* 20.

33 1)

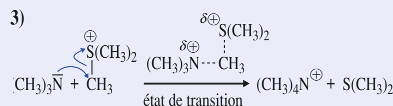
	S_N1	
état initial	$(CH_3)_3^{\delta\oplus}C-Cl^{\delta\ominus} + H_2O$	$(C_2H_5)_2S^{\oplus}-C(CH_3)_3 + Br^{\ominus}$
état de transition de la 1re étape cinétiquement déterminante	$(CH_3)_3^{\delta'\oplus}C....Cl^{\delta\ominus} + H_2O$; $\delta' > \delta$	$(C_2H_5)_2\overset{\delta\oplus}{S}\ ....\ \overset{\delta\oplus}{C}(CH_3)_3 + Br^{\ominus}$; $\delta \approx 1/2$
modification des charges	augmentation	dispersion

	S_N2	
état initial	$H-\overline{O}|^{\ominus} + S^{\oplus}(CH_3)_3$	$I^{\ominus} + H_3C^{\delta\oplus}-Br^{\delta\ominus}$
état de transition de la 1re étape cinétiquement déterminante	$H-O^{\delta\ominus}....CH_3^{\delta\oplus}....\overset{\delta'\oplus}{S}(CH_3)_2$	$I^{\delta\ominus}....CH_3....Br^{\delta'\ominus}$; $\delta' \approx 1/2 \gg \delta$
modification des charges	diminution	dispersion

2) Une augmentation de la polarité du solvant entraîne pour une réaction $\mathbf{S_N1}$ ou $\mathbf{S_N2}$: une augmentation (diminution) de la vitesse si les charges sont augmentées (diminuées ou plus dispersées) dans l'état de transition de l'étape cinétiquement déterminante par rapport à l'état initial.

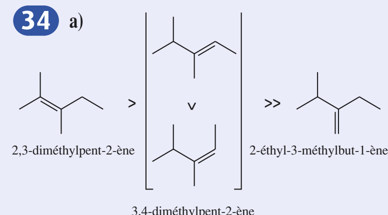


3)

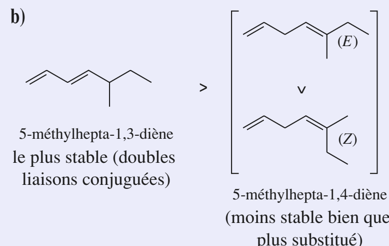


Une augmentation de la polarité du solvant diminue la vitesse de cette réaction : la charge est dispersée dans l'état de transition par rapport à l'état initial.

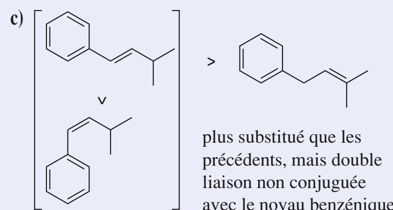
34 a)



b)



c)

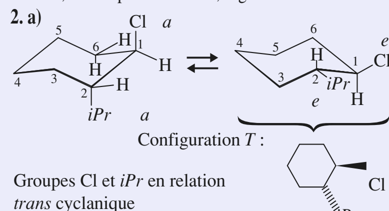


35 1) a) E : élimination ; 2 : bimoléculaire.

Exemple : *cf.* § 4.3.1 et *doc.* 29.

b) Cinétique d'ordre 2 en l'absence de dégénérescence de l'ordre ; stéréospécificité *anti* ; régiosélectivité Zaïtsev.

2. a)

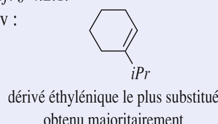


b) 4 configurations stéréoisomères, dont deux couples d'énantiomères.

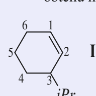
c) $d_1 = d_2$

d) • Règle de Zaïtsev : *cf.* § 4.2.1.

• Prévision selon Zaïtsev :

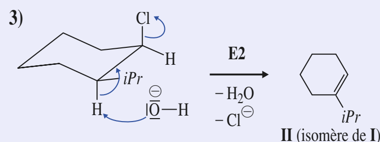


• Produit obtenu :

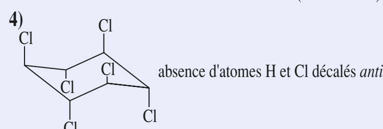


Le produit prévu par la règle de Zaïtsev ne peut être obtenu par une élimination *anti* ; le produit obtenu est celui obtenu par élimination *anti* (voir schémas question **2.a**)).

3)



4)



36 $\frac{d[ROH]}{dt} = k_2[R^{\oplus}][OH^{\ominus}] = \frac{k_1 k_2 [RX][OH^{\ominus}]}{k_{-1}[X^{\ominus}] + k_2[OH^{\ominus}]}$

Si $k_{-1}[R^{\oplus}][X^{\ominus}] << k_2[R^{\oplus}][OH^{\ominus}]$, $[v_2 >> v_{-1}]$,

$$\frac{d[ROH]}{dt} \approx k_1[RX]$$

37 1) L'application de l'A.E.Q.S. à $R^{\oplus}$ conduit à :

$$\frac{dx}{dt} = [k_1 + k_2(b - x)]\,(a - x)$$

Soit : $\frac{1}{(a-x)} \cdot \frac{dx}{dt} = k_1 + k_2\,(b - x)$

2) En traçant $\frac{1}{(a-x)} \cdot \frac{dx}{dt} = f(b - x)$, on obtient :

$k_1 = 3{,}9 \times 10^{-2}\,h^{-1}$

$k_2 = 1{,}1\ h^{-1}.mol^{-1}.L$

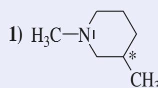
38 Bromure secondaire, mécanisme intermédiaire entre S_N1 et S_N2.

Passage d'un ordre 1 approché à un ordre 2 approché.

Chapitre 13

1 Molécules possédant des configurations chirales séparables à température ambiante : **1**), **3**) et **4**).

1)

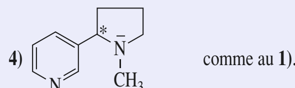


L'activité optique est due au seul atome de carbone.

2) Les configurations chirales ne sont pas séparables à température ambiante.

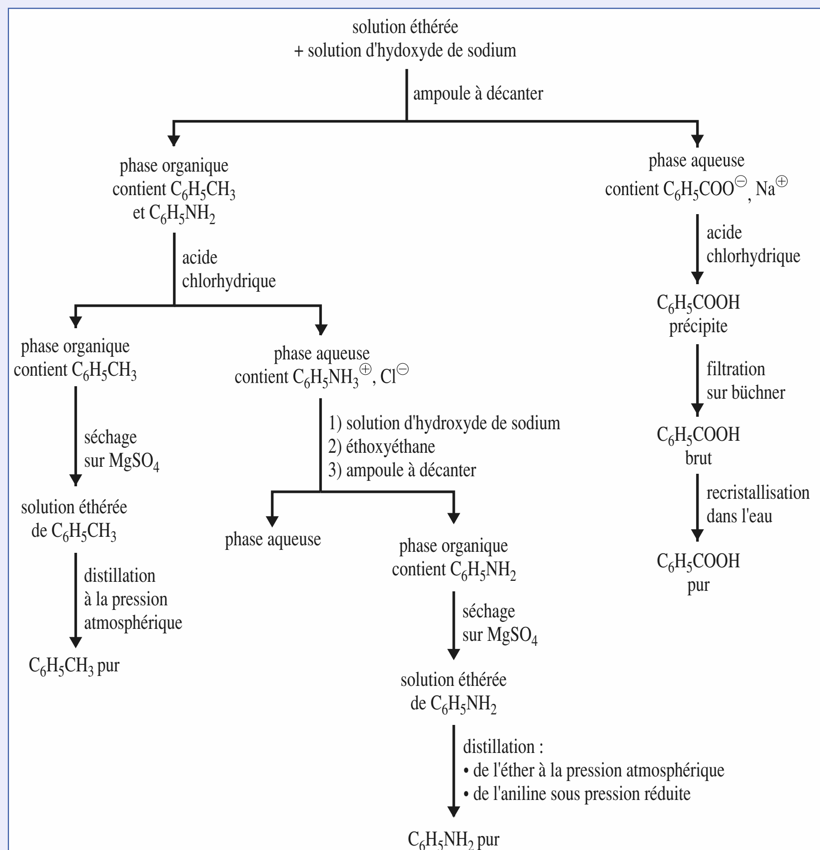
3) L'atome d'azote est le centre de chiralité.

4)

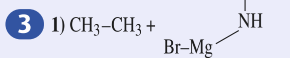


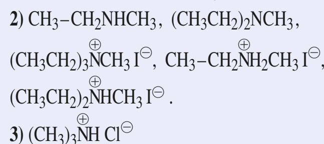
5) La sérotonine est achirale, l'atome d'azote du cycle est trigonal.

2



3 1) $CH_3{-}CH_3$ +





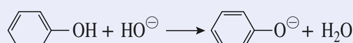
2) $CH_3{-}CH_2NHCH_3$, $(CH_3CH_2)_2NCH_3$,

$(CH_3CH_2)_3\overset{\oplus}{N}CH_3\ I^{\ominus}$, $CH_3{-}CH_2\overset{\oplus}{N}H_2CH_3\ I^{\ominus}$,

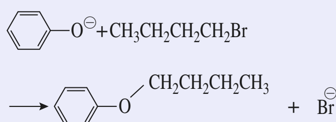
$(CH_3CH_2)_2\overset{\oplus}{N}HCH_3\ I^{\ominus}$.

3) $(CH_3)_3\overset{\oplus}{N}H\ Cl^{\ominus}$

4 1) Équation de la réaction acido-basique :

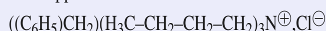


2) Équation de la réaction :



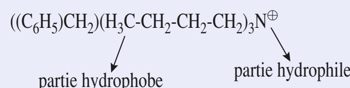
Le 1-bromobutane est un dérivé halogéné primaire, une substitution nucléophile bimoléculaire peut être proposée.

3) Le chlorure de benzyltributylammonium a pour formule semi-développée :



$((C_6H_5)CH_2)(H_3C{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2)_3N^{\oplus},Cl^{\ominus}$

L'ion benzyltributylammonium est amphiphile :



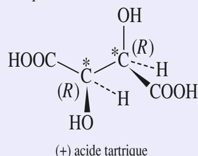
L'ion phénolate, $C_6H_5O^{\ominus}$, est soluble dans l'eau ; le 1-bromobutane est insoluble dans l'eau. L'ion benzyltributylammonium est soluble dans les deux phases, il se situe à leur interface et permet de mettre en contact les deux réactifs ; la tête hydrophile interagissant avec l'ion phénolate et la partie hydrophobe avec le 1-bromobutane, les deux réactifs en contact peuvent ainsi réagir.

5 1) Non : les distances interatomiques sont identiques dans les deux énantiomères et la silice est achirale.

2) D'après la règle séquentielle de Cahn, Ingold et Prélog :

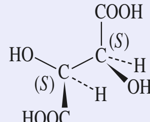
$$-OH > -COOH > -CHOH{-}COOH > -H$$

où « > » signifie *prioritaire sur*.

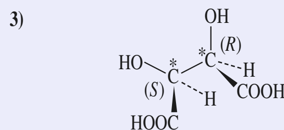


(+) acide tartrique

Cette molécule admet un énantiomère :

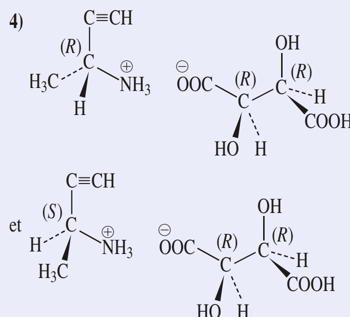


3)



son activité optique est nulle (isomère méso).

4)

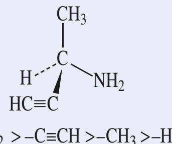


Les deux sels sont des diastéréoisomères, leurs propriétés physiques sont différentes : *a priori* leurs solubilités ne sont pas identiques, il est possible qu'un des deux sels puisse cristalliser.

5) Les pouvoirs rotatoires spécifiques sont différents et ne sont pas opposés, car il s'agit de diastéréoisomères.

6) Le sel traité par une solution de carbonate de potassium conduit à l'amine de configuration *R* et à l'ion (+) tartrate par une réaction acido-basique.

L'amine de configuration *R* :



$-NH_2 > -C{\equiv}CH > -CH_3 > -H$

7) On obtient l'amine de configuration *S*.

6 1) *A* : $CH_3{-}CH_2{-}CH_2Br$;

B : $(CH_3{-}CH_2{-}CH_2)_2NH$;

C : $(CH_3)_3C{-}CH_2{-}CH$ (O, O–O) $CH{-}CH_2{-}C(CH_3)_3$;

D : $(CH_3)_3C{-}CH_2{-}CHO$; *E* : $(CH_3)_3C{-}CH_2COOH$;

F : $(CH_3)_3CCH_2CO\overset{\ominus}{O}$, $\overset{\oplus}{N}H_2(CH_2CH_2CH_3)_2$;

G : $(CH_3)_3CCH_2CON(CH_2CH_2CH_3)_2$.

2) • $CH_3{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow$ *A* (*cf. chap.* 7).

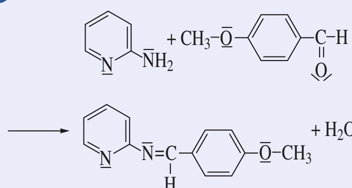
• *A* ⟶ *B* (*cf.* § 3.2.).

3) L'hydrolyse libère H_2O_2, oxydant, qui oxyderait l'aldéhyde formé en acide carboxylique.

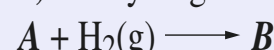
Le milieu réducteur : Zn en milieu acide (CH_3COOH).

4) En réalisant l'hydrolyse en milieu oxydant : on ajoute H_2O_2 en milieu acide.

7 1)

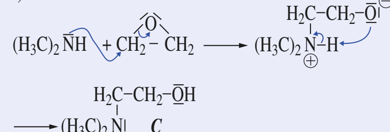


2) Par hydrogénation catalytique hétérogène :

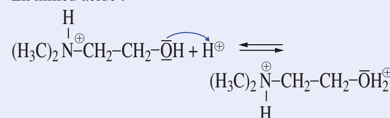


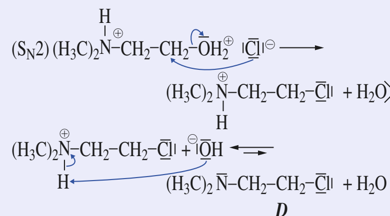
A + $H_2(g)$ ⟶ *B*

3)

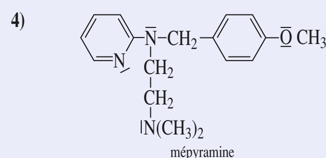


En milieu acide :



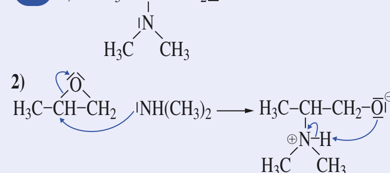


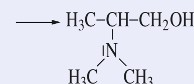
4)



8 1) *B* : $H_3C{-}CH{-}CH_2OH$ (N : H_3C, CH_3)

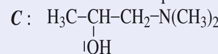
2)





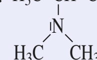
L'amine est un nucléophile.

C : $H_3C{-}CH{-}CH_2{-}N(CH_3)_2$ (OH)

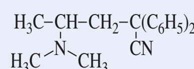


C est l'isomère prépondérant, l'effet donneur de CH_3 diminue la polarité de la liaison C–O : $H_3C{-}CH$–O par rapport à la liaison C–O : O–CH_2 donc le nucléophile attaquera préférentiellement le carbone 1.

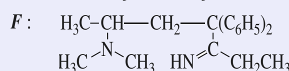
3) *D* : $H_3C{-}CH{-}CH_2Cl$ (N : H_3C, CH_3)



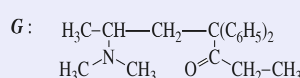
4) Par une substitution nucléophile bimoléculaire sur *D*, on obtient *E* :



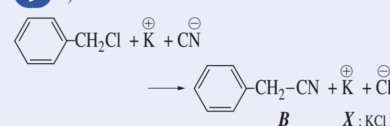
F :



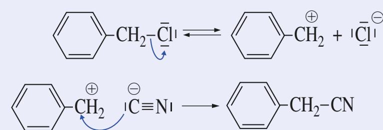
G :



9 1)



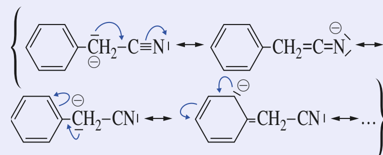
Mécanisme S_N1 :



Le carbocation $C_6H_5-\overset{\oplus}{C}H_2$ est stabilisé par mésomérie.

2) a) C_1 : *N*,*N*-diméthyl-2-bromoéthylamine.

B_1 est stabilisé par mésomérie :

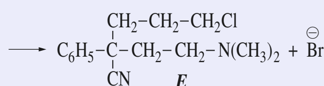


D : $C_6H_5-CH(CN)-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$

$B_1 \longrightarrow D$: le mécanisme est une S_N2, le nucléophile est puissant et le bromure d'alkyle primaire.

b) D_1 : $C_6H_5-\overset{\ominus}{C}(CN)-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$

D_1 + $Br-CH_2-CH_2-CH_2-Cl$



Mécanisme : S_N2.

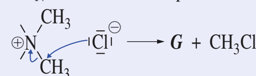
$Br^{\ominus}$ est meilleur nucléofuge que $Cl^{\ominus}$, il est plus polarisable.

c) F : H_5C_6 $CH_2-CH_2-CH_2$ CH_3 / C / $\overset{\oplus}{N}$, $Cl^{\ominus}$ / NC CH_2——CH_2 CH_3

G : H_5C_6 $CH_2-CH_2-CH_2$ / C / $N-CH_3$ / NC CH_2——CH_2

$E \longrightarrow F$: S_N2 ; le nucléophile est $-\overline{N}(CH_3)_2$, c'est une alkylation d'une amine tertiaire.

$F \longrightarrow G$: S_N interne ; le nucléophile est $Cl^{\ominus}$:



3) a) H : H_5C_6 $CH_2-CH_2-CH_2$ / C / $N-CH_3$ / HOOC CH_2——CH_2

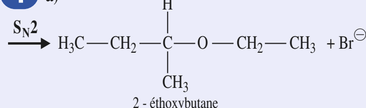
b) J : H_5C_6 $CH_2-CH_2-CH_2$ / C / $N-CH_3$ / $C_2H_5-O-C(=O)$ CH_2——CH_2

éthoheptazine

Réaction d'estérification.

Chapitre 14

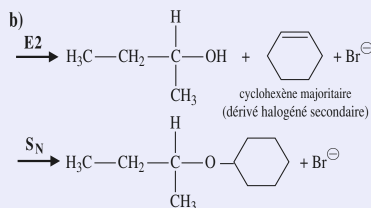
1 a)



Formation majoritaire d'un éther-oxyde par S_N**2** (halogénure d'alkyle primaire).

L'éthène, produit d'une réaction **E2**, sera en proportion plus importante si la température de réaction est plus élevée.

b)

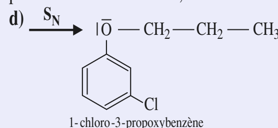


c) $\xrightarrow{S_N2}$ $C_6H_5-O-CH_2-CH_3 + Br^{\ominus}$

éthoxybenzène

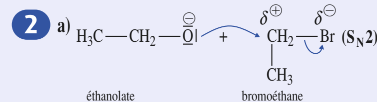
L'ion phénolate est une base relativement faible : l'éthène, produit d'élimination **E2**, sera très minoritaire.

d)

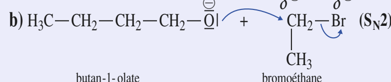


Pas de S_N pour la liaison C benzénique –Cl. Élimination avec formation de propène peu favorable, la base étant faible.

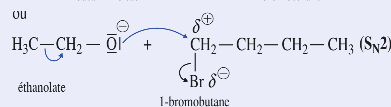
2 a)



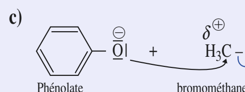
b)



ou

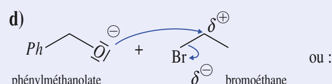


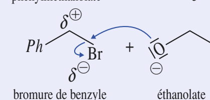
c)



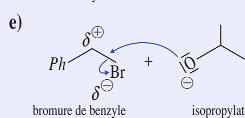
Il n'est pas possible d'effectuer une S_N sur le bromobenzène.

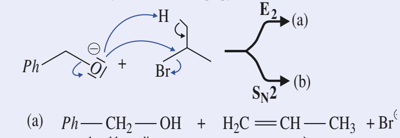
d)



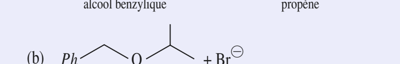


e)



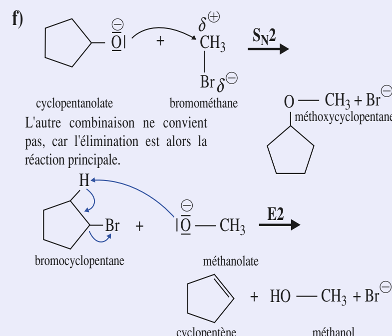


(a) $Ph-CH_2-OH$ + $H_2C=CH-CH_3$ + $Br^{\ominus}$
alcool benzylique — propène



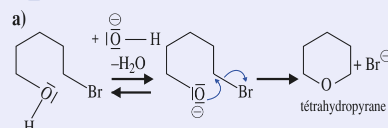
Dans le premier cas, il n'y a pas de risque d'élimination. L'élimination peut être prédominante dans le deuxième cas, avec un dérivé halogéné secondaire. La première combinaison est donc meilleure.

f)

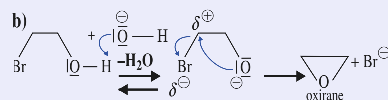


3

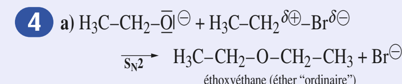
a)



b)

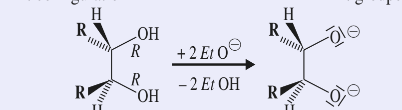


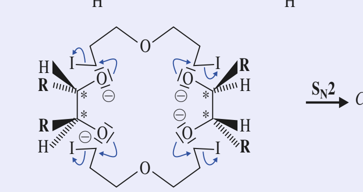
4 a)



b) En notant **R** le groupe –C

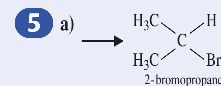
R : configuration — **R** : groupe



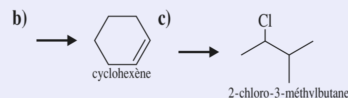


Les atomes de carbone C* restent de configuration *R* dans *C* produit obtenu.

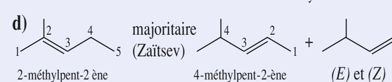
5 a)



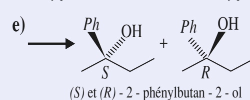
b) **c)**



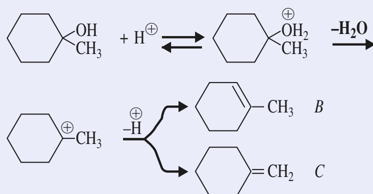
d)



e)

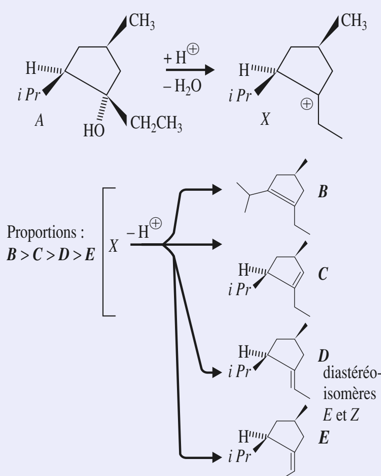


6



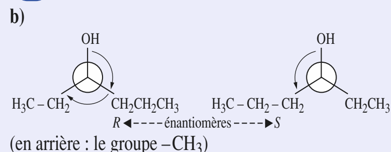
B plus substitué et plus stable que *C*, est obtenu majoritairement.

7



8 1) a) 3-méthylhexan-3-ol.

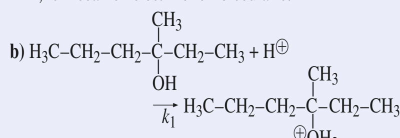
b)

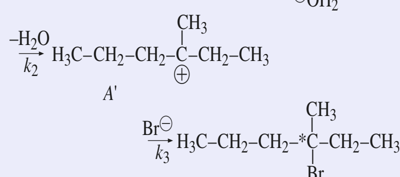


(en arrière : le groupe $-CH_3$)

2) a) La vitesse est indépendante de la concentration en HBr, le mécanisme est monomoléculaire.

b)



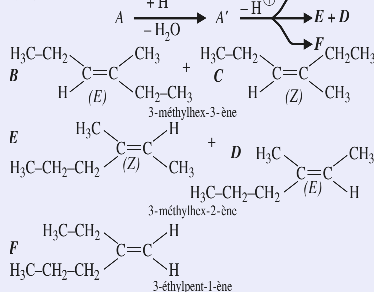


$k_2 \ll k_1$ et k_3. L'étape 2 est cinétiquement déterminante.

c) 3-bromo-3-méthylhexane : Ce produit possède un atome de carbone C* asymétrique, mais les deux configurations énantiomères sont obtenues à partir du « carbocation plan ». Le mélange est donc optiquement inactif.

d) L'étape (2) étant cinétiquement déterminante, ce type de réaction n'est pas sensible à l'encombrement stérique. Mais avec un alcool trop encombré, l'attaque de Br@ est rendue difficile et une élimination peut prédominer sur la substitution.

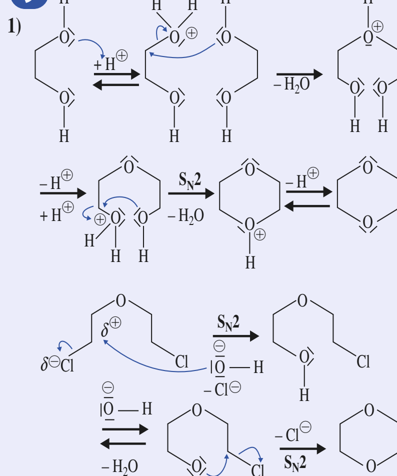
3) a)



Abondances : ***B*** + ***C*** ≈ ***D*** + ***E*** >> ***F*** ≈ (régiosélectivité Zaïtsev)
B > ***C*** ; ***D*** > ***E*** (stéréosélectivité partielle : obtention plus favorable du dérivé le plus stable)

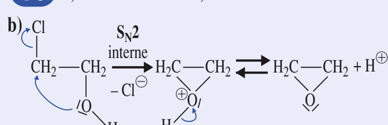
9

1)



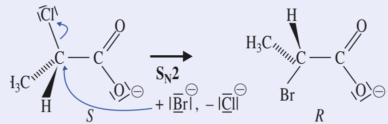
10 a) Voir *exercice* **3. a)**

b)

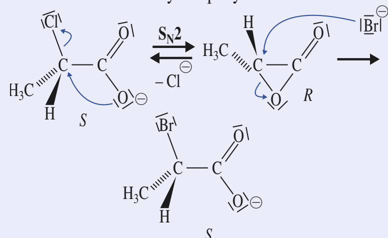


c) • La stéréochimie (absence de racémisation) implique des mécanismes S_N2.

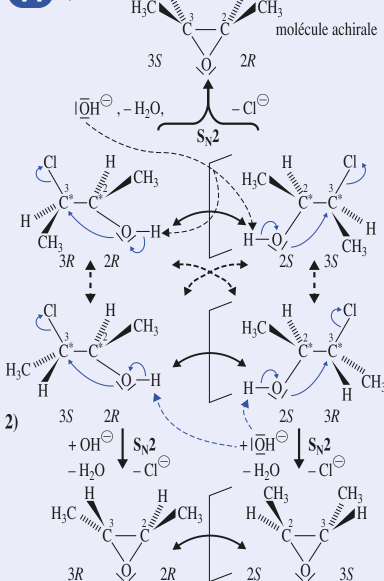
• Par S_N2 directe de $Br^{\ominus}$, la configuration *R* du produit est obtenue :



Le mécanisme ne peut être retenu. La rétention de configuration suggère une double S_N2, la question précédente laisse envisager une première S_N2 interne, puis la S_N2 due à l'ion bromure sur le cycle époxyde :



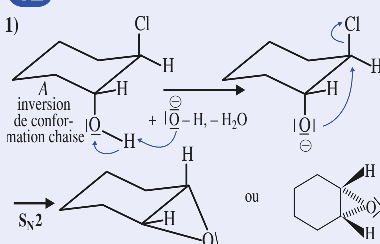
11 1)



Le mécanisme a été décrit à l'*exercice* **9.3. b)**.

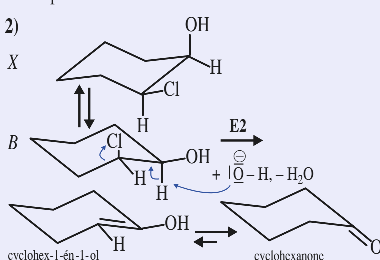
12

1)



Il y a substitution S_N2 lorsque –Cl et $-\overline{O}|^{\ominus}$ sont en position *anti* coplanaire.

2)

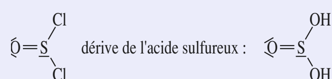


Dans la configuration *cis*, de *X*, –OH et –Cl ne peuvent être en position *anti* coplanaire. Il y a élimination *anti* de –H et –Cl et obtention du dérivé éthylénique le plus stable (le plus substitué) : c'est un énol qui s'isomérise de façon très quantitative en cétone.

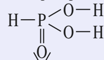
13 L'alcool tertiaire conduit à un dérivé bromé par une réaction S_N1 sur l'acide conjugué de l'alcool.

Deux molécules chirales diastéréoisomères sont obtenues en proportions égales. Le mélange est *a priori* optiquement actif. Il peut se former également cinq alcènes.

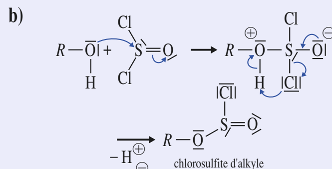
14 a) Un chlorure d'acide provient du remplacement d'un ou plusieurs groupes hydroxyle –OH de l'acide par un ou plusieurs atomes de chlore.



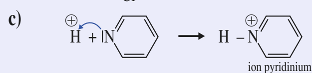
PCl_3 dérive de l'acide phosphoreux :

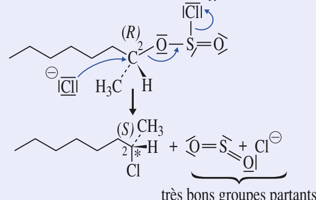


b)

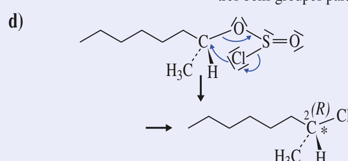


c)





d)



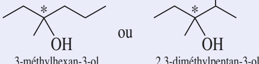
15 $A : R\text{-}OH \xrightarrow[ZnCl_2]{HCl} R\text{-}Cl$ où R est C_pH_{2p+1}

$M(B) = 29 . d = 133{,}4 \text{ g.mol}^{-1}$

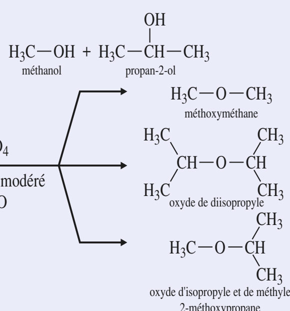
$M(C_pH_{2p}+1) = 99 \text{ g.mol}^{-1} = 14\,p + 1 \Rightarrow p = 7$

La réaction très rapide (test de Lucas) implique un alcool tertiaire.

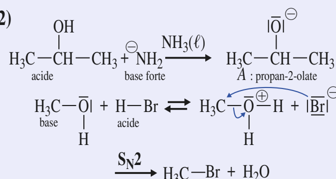
A est :

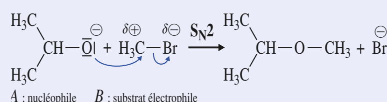


16 1)



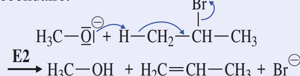
2)





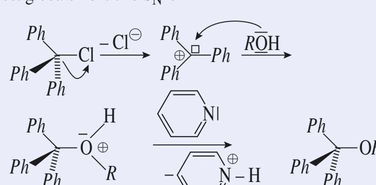
Dans le cas où *B* est un halogénure secondaire ou tertiaire, la base forte *A* peut donner sur *B* une réaction d'élimination concurrente : voir **3)**.

3) L'autre solution possible : préparer le méthanolate *A'* $H_3C\text{–}\overline{O}|^{\ominus}$ et le 2-bromopropane *B'* $H_3C\text{–}CHBr\text{–}CH_3$. La réaction de *A* sur *B* donnera le meilleur rendement en éther avec *A* + *B*, car avec *A'* + *B'*, la réaction d'élimination concurrente est prépondérante, car *B'* est un halogénure secondaire.

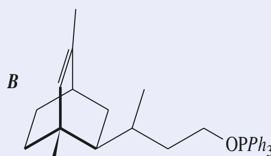


17 1) Le dérivé halogéné est tertiaire, il peut donc se former un carbocation tertiaire, mais la délocalisation ne se fait pas sur les trois groupes phényle qui ne sont pas tous coplanaires du fait de la gêne stérique.

Il y a ensuite formation de l'éther-oxyde par attaque nucléophile de l'alcool sur la lacune électronique, le processus est globalement une S_N1.



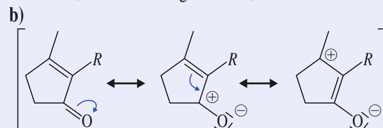
La pyridine joue le rôle de solvant polaire et favorise la S_N1. Elle participe à la réaction par son caractère basique en permettant la déprotonation de l'ion dialkyloxonium.



2) Protection du groupe hydroxyle –OH de l'alcool.

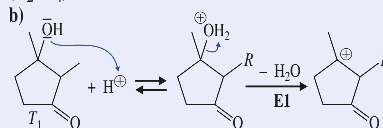
18 1) a) *T* : cétone α-β insaturée ; deux doubles liaisons C=C, l'une de configuration *E*, l'autre *Z*.

b)

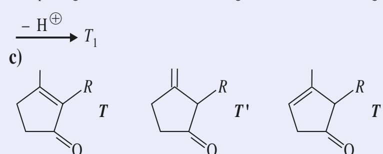


2) a) Passage de T_1 à *T* par chauffage de T_1 en milieu acide (H_2SO_4).

b)



c)

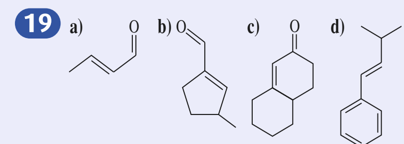


T est le plus abondant, car le plus stable : double liaison C=C la plus substituée et, surtout, conjuguée avec la liaison C=O. *T'* ayant la double liaison C=C la moins substituée sera le moins abondant.

3) a) T_1 possède 2 atomes de carbone asymétriques et peut présenter 4 configurations stéréoisomères (en considérant que la configuration de la double liaison C=C est imposée).

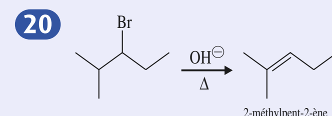
3) b) Tous ces stéréoisomères donnent les mêmes isomères *T*, *T'* et *T''*.

19



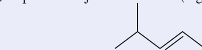
La facilité de la réaction est liée à l'obtention d'un produit stabilisé par des doubles liaisons conjuguées. Cette raison justifie la régiosélectivité de l'élimination, même si la double liaison C=C formée n'est pas la plus substituée.

20

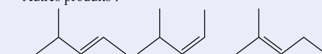


Pour les 2 produits obtenus il y a régiosélectivité Zaïtsev.

21 • produit majoritaire attendu (régiosélectivité Zaïtsev)



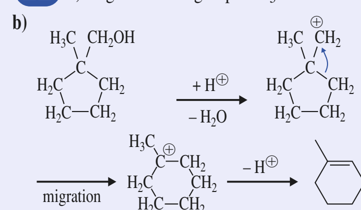
• Autres produits :



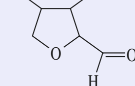
• Transposition : formation d'un carbocation conduisant à un alcène plus substitué, donc plus stable.

22 a) Migration d'un groupe CH_3.

b)

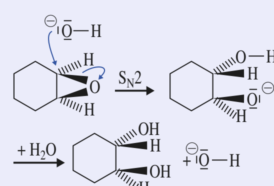


23 Par déshydratation intramoléculaire, il y a formation d'un éther-oxyde cyclique

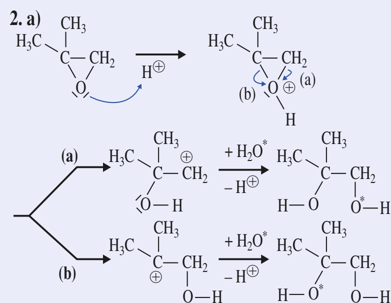


puis déshydratation avec formation de doubles liaisons C=C. Cette déshydratation est très facile, les doubles liaisons C=C conjuguées (et conjuguées avec la liaison C=O) forment, avec l'un des doublets libres de l'atome d'oxygène, un système cyclique aromatique.

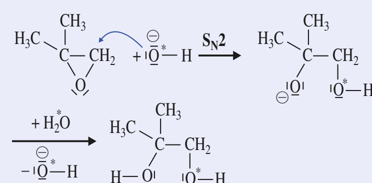
24 1)



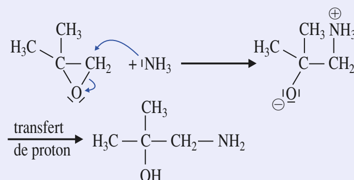
2. a)



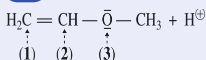
La voie **(b)** passe par le carbocation le plus substitué, donc le plus stable.
La régiosélectivité en milieu basique s'explique par l'attaque préférentielle sur l'atome de carbone le moins encombré :



2) b) NH_3 est base et nucléophile et se fixe préférentiellement sur l'atome de carbone le moins substitué :

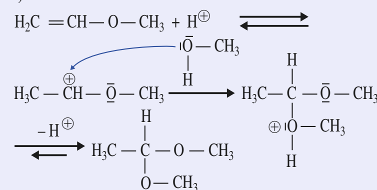


25 **1)**

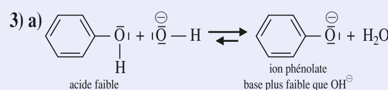


La forme protonée prédominante est celle qui résulte de l'attaque **(1)**, la mésomérie explique la stabilisation de l'ion par délocalisation de la charge ⊕.

2)

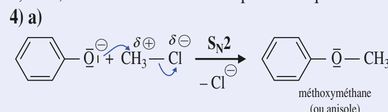


3) a)



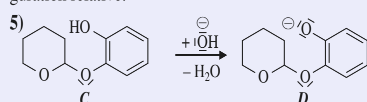
b) Non, car la base éthanolate est plus forte que $OH^{\ominus}$.

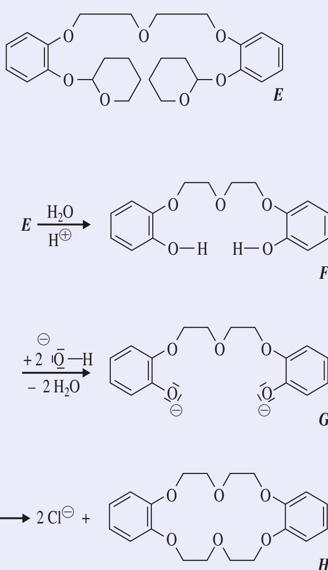
4) a)



b) Voir *cours*, avec exemple montrant l'inversion de configuration relative.

5)

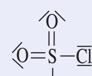




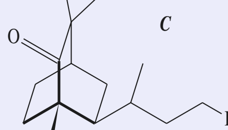
26 **1) a)** La pyridine est liquide dans les conditions de la réaction, elle sert d'abord de solvant. C'est une base azotée qui favorise la réaction en fixant le proton perdu par l'atome d'oxygène de l'alcool, en donnant l'ion pyridinium.



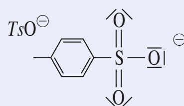
b) Structure de Lewis du groupe $-SO_2Cl$:



2) a) En notant ***A*** *R*–OH, les structures de ***B*** et ***C*** sont : *R*–O–*Ts* et *R*–I.

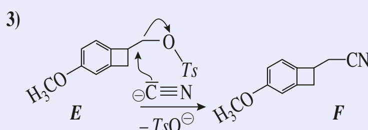


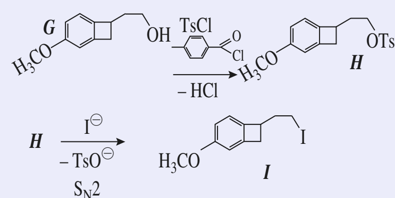
b) L'ion tosylate est un bon groupe partant car l'ion est très stable du fait de la grande délocalisation de la charge – *e* sur les trois atomes d'oxygène du groupe $-SO_3$ (plusieurs formules mésomères).



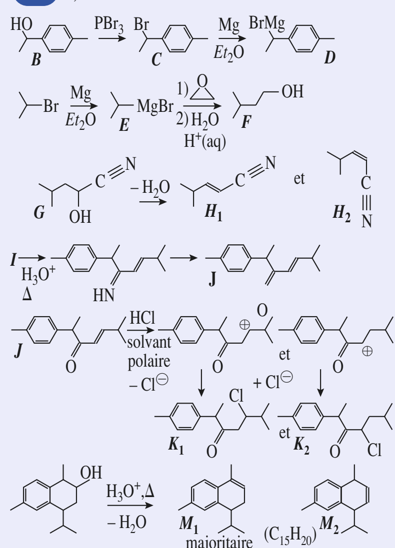
c) Il s'agit d'une substitution nucléophile bimoléculaire S_N2 sous l'action des ions iodure.
d) L'ion $HO^{\ominus}$ est un mauvais nucléofuge, au contraire de l'ion tosylate. Cette réaction constitue un bon moyen de transformer un alcool en dérivé iodé, sans passage, comme dans le cas de l'action de HI, par un carbocation, lequel risque de se réarranger ou de conduire à des réactions d'élimination.

3)



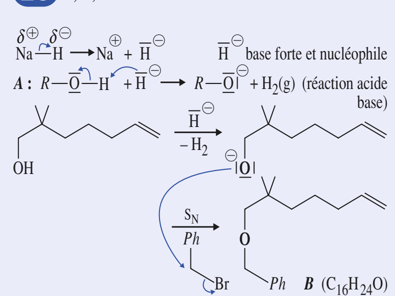


27 **1)**



2) Substitution électrophile sur l'oxirane (liaison C–O substituée en liaison C–C).
Risque de déshydratation si l'acide est trop concentré. Pour éviter cette déshydratation, réaliser l'hydrolyse à basse température (ballon dans un bain de glace).
3) Chauffage de ***G*** en milieu acide. Déshydratation facile car la liaison C=C formée est conjuguée avec la liaison CN. Formation de deux diastéréoisomères, l'isomère *E* étant majoritaire car plus stable que l'isomère *Z*.
4) ***J*** possède 4 stéréoisomères, selon les deux configurations *R* et *S* de l'atome de carbone asymétrique et selon la configuration *Z* ou *E* de la double liaison C=C.
5) Addition électrophile de HCl sur la double liaison C=C. Formation préférentielle du carbocation le plus stable, celui dont la charge + *e* est la plus éloignée de la charge + $\delta.e$ de l'atome de carbone du groupe carbonyle.
6) Formation préférentielle de la liaison C=C conjuguée avec le noyau benzénique.

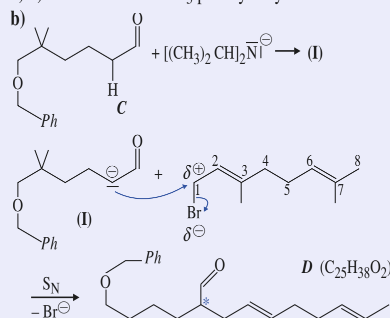
28 **1) a)**



mécanisme S_N1 ou S_N2. Le carbocation *Ph*–$\overset{\oplus}{C}H_2$, relativement stable, favorise S_N1.

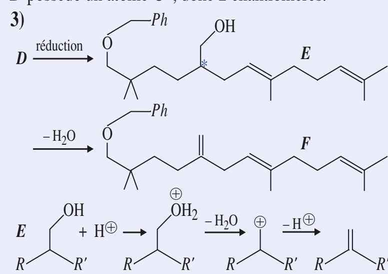
2) a) Action de l'ozone O_3 puis hydrolyse réductrice.

b)

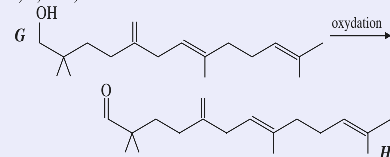


D possède un atome C*, donc 2 énantiomères.

3)



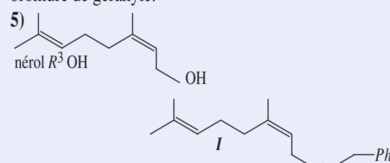
4) a) et b)



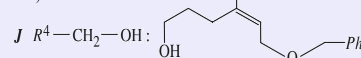
oxydation par $Cr_2O_7^{2-}$, $H^{\oplus}$ (risque d'obtention d'acide carboxylique, même si l'oxydant est en défaut par rapport à l'alcool), par CrO_3 dans la pyridine (N), ou déshydrogénation catalysée par le cuivre.

c) L'ion hydrure aurait arraché le proton du groupe O–H de l'alcool non protégé, l'anion formé aurait réagi avec le bromure de géranyle.

5)

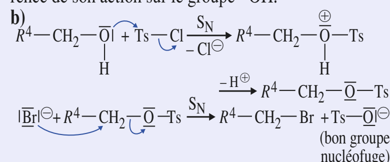


6. a)

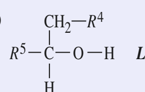


HBr s'additionnerait sur la double liaison C=C en concurrence de son action sur le groupe –OH.

b)

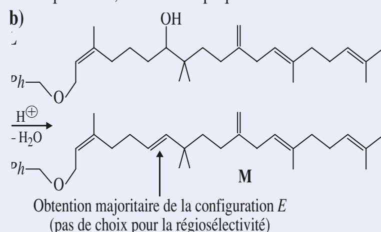


7) *H* est noté R^5–CHO

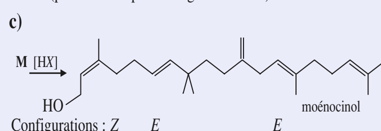


a) Le composé ***L*** possède un atome de carbone asymétrique, mais il est obtenu en mélange racémique des deux énantiomères possibles, il est donc optiquement inactif.

b)



c)



Chapitre 15

1 **1)** U et H d'un gaz parfait de nature donnée ne dépendent que de la température et de la quantité de gaz considérée.

$$dU = n\,.\,C_v\,.\,dT \qquad dH = n\,.\,C_p\,.\,dT$$

Pour un gaz parfait : $C_p - C_v = R$; $n = \dfrac{p_1\,.\,V_1}{R\,.\,T_1}$.

C_p et C_v étant indépendants de T :

$\Delta U_{1\to2} = n\,.\,C_v\,.\Delta T_{1\to2} = n\,.\,C_v\,.(T_2 - T_1) = 0{,}55$ kJ ;

$\Delta H_{1\to2} = n\,.\,C_p\,.\Delta T_{1\to2} = n\,.\,C_p\,.(T_2 - T_1) = 0{,}77$ kJ.

2) D'après le Premier Principe, pour un système fermé à l'équilibre dans le référentiel d'étude :

$$\Delta U_{1\to2} = Q_{1\to2} + W_{1\to2}\,.$$

$W_{1\to2}$ est nul puisque le seul travail est volumique et que le volume est constant. Donc :

$$Q_{1\to2} = \Delta U_{1\to2} = 0{,}55 \text{ kJ.}$$

2 **1)** $\Delta_r C_p^0 = 28{,}56$ J . K^{-1} . mol^{-1} ;

$\Delta_r H^0$ (600 K) = – 392,45 kJ . mol^{-1} .

3 $\Delta_r C_p^0 = -\,32{,}3$ J . K^{-1} . mol^{-1} ;

$\Delta_r H^0$ (700 K) $= \Delta_r H^0$ (298 K) $+ \Delta_r C_p^0 .(700 - 298)$

$= -\,275{,}6$ kJ . mol^{-1} ;

$\Delta_r U^0(T) = \Delta_r H^0(T) - R\,.\,T\,.\,\Delta_r n_g$ avec $\Delta_r n_g = \sum_{i,\,gaz} \nu_i$

Pour cette réaction : $\Delta_r n_g = -\,3$. Donc :

$\Delta_r U^0(700 \text{ K}) = -\,275{,}6 + 17{,}4 = -\,258{,}2$ kJ . mol^{-1}

4 **1)** WC (s) + 5/2 O_2 (g) = WO_3 (s) + CO_2 (g) ;

$\Delta_r n_{gaz} = -\,3/2$; $\Delta_r H^0 = -\,1\,195{,}6$ kJ . mol^{-1}

2) $Q = m\,.\,\Delta_r H^0 / M(\text{WC}) = -\,8\,544{,}4$ kJ.

5 Soit un système contenant initialement la même quantité n_1 de UF_4 et de F_2 ; dans l'état final, il contient une quantité n_1 de UF_6.

– L'application du premier Principe de la Thermodynamique à un système fermé, dont le seul travail est volumique, évoluant sous pression constante, entre deux états d'équilibre mécanique, fournit :

$$Q_{i\to f} = \Delta H_{i\to f}\,.$$

La transformation étant adiabatique, le transfert thermique entre le mélange réactionnel et le le milieu extérieur est nul.

Au cours de cette transformation, l'enthalpie du système reste constante.

– Au cours de l'évolution, température et avancement varient simultanément ; en utilisant le fait que les variations d'une fonction d'état sont indépendantes du chemin suivi, on envisage une transformation fictive faisant passer ($\mathscr{S}$) de l'état (i) à l'état (f) en deux étapes telles que, au cours de chacune d'elles, un seul des paramètres T ou ξ varie. L'énoncé fournissant $C_p^0(\text{UF}_6)$, on choisit donc le chemin :

état initial (1)
$T_i = 300$ K ; $p_i = 1$ bar ⟶ $\Delta H_{i\to\alpha}$ ⟶
$\xi_i = 0$

état fictif (α)
$T_\alpha = T_i$; $p_\alpha = p_i$ ⟶ $\Delta H_{\alpha\to f}$ ⟶
$\xi_\alpha = \xi_{max} = n_1$

état final
T_f = à déterminer ; $p_f = p_i$
$\xi_f = \xi_{max} = n_1$

$\Delta H_{i\to f} = \Delta H_{i\to\alpha} + \Delta H_{\alpha\to f} = 0$.

• $\Delta H_{i\to\alpha} = \Delta H^0_{i\to\alpha} = n_1\,.\,\Delta_r H^0(T_i)$.

• Soit $\mathscr{C}_{pSYS} = n_1.[C_p{}^0(\text{UF}_6)]$ la capacité calorifique du système, à pression constante, après l'achèvement de la réaction chimique.

$$\Delta H_{\alpha\to f} = \int_{T_i}^{T_f} \mathscr{C}_{pSYS}(T)\,.\,dT = \mathscr{C}_{pSYS}\,.(T_f - T_i)$$

• $\Delta H_{i\to\alpha} + \Delta H_{\alpha\to f} = 0$ conduit, après simplification par n_1 à : $\Delta_r H^0(T_i) + C_p^0(\text{UF}_6)\,.\,(T_f - T_i) = 0$

On en tire : $\boldsymbol{T_f = 2\,166}$ **K ≈ 2,2 kK**.

6 • La transformation du système est isobare : $Q = \Delta H$. Elle est aussi adiabatique : $Q = 0$.

Au cours de cette transformation, l'enthalpie du système reste constante ; la température et l'avancement varient simultanément.

• En utilisant le caractère de fonction d'état de H, on considère le chemin fictif en deux étapes suivant :

état intial (1)	⟶ $\Delta H_{1\to\alpha}$ ⟶	état intermédiaire (α)
$T_1 = 298$ K		$T_\alpha = T_1$
$n(\text{NH}_3) = 2\,n_1$		$n(\text{NH}_3) = 0$
$n(\text{O}_2) = 5\,n_1/2$		$n(\text{NO}) = 2\,n_1$
$\xi_0 = 0$		$\xi_\alpha = \xi_{max} = n_1$
	⟶ $\Delta H_{\alpha\to2}$ ⟶	état final (2)
		T_2 à déterminer
		$n(\text{NH}_3) = 0$
		$n(\text{NO}) = 2\,n_1$
		$\xi_2 = \xi_\alpha = n_1$

• $\Delta H_{1\to\alpha} = \Delta H^0_{1\to\alpha}$ puisque l'enthalpie d'un système est indépendante de la pression.

Or $\Delta H^0_{1\to\alpha} = (\xi_{max} - \xi_0)\,.\,\Delta_r H^0(T_1)$

Donc :

$$\Delta H_{1\to\alpha} = (\xi_{max} - \xi_0)\,.\,\Delta_r H^0(T_1)$$

• La composition du système obtenu après l'achèvement de la réaction chimique est :

$$n(\text{NO}) = 2\,n_1 \ ;\ n(\text{H}_2\text{O}) = 3\,n_1.$$

Sa capacité calorifique sous pression constante est :

$\mathscr{C}_p(\xi_{max}) = n_1\,.(2\,C_p(\text{NO}) + 3\,C_p(\text{H}_2\text{O}))$

$= n_1\,.(157{,}3 + 0{,}032\,.\,T)$ J . K^{-1}

$$\Delta H_{\alpha\to 2} = \int_{T_1}^{T_2} \mathscr{C}_p(\xi_{max}).dT$$

$$= n_1.[157{,}3.T + 0{,}016.T^2]_{298}^{T_2}.$$

• $\Delta H_{1\to\alpha} + \Delta H_{\alpha\to 2} = 0$ fournit après simplification par n_1, ainsi une équation du deuxième degré en T_2 :

$$0{,}016.T_2^2 + 157{,}3.T_2 - 501{,}0.10^3 = 0$$

dont la racine positive fournit la valeur de la température finale (température de flamme adiabatique) T_2 : $T_2 = 2\,533$ K.

7 W = 356,4 J ; $\mathscr{C}_{cal} = 913{,}8$ J.K^{-1}

$c_{métal} = 1{,}045$ J.g^{-1}.K^{-1}.

8 (1) = (α) + 6 (β) – 6(γ) + 2(δ) ; – 129,3 kJ.mol^{-1}.
réaction exothermique

9 (a) : – 44,02 ; (b) : + 125,5 ; (c) : + 248,7 ; (d) : – 494,6.
En conservant un nombre de chiffres après la virgule égal à celui de la donnée la moins précise.

10 **1)** (1) = – 2(α) – 3(δ) + 3(γ) – 3(β)

2) $\Delta_r H° = +\,1\,140{,}3$ kJ.mol^{-1} ; réaction endothermique

3) $Q = 2{,}03.10^3$ MJ

11 **(d)** ; **(f)** ; **(g)** ; **(h)**.

12 (a) : 285,4 ; (b) : – 1 653 ; (c) : – 176,15 ; (d) : 297,45 ; (e) : – 164,0 ; (f) : – 221,23 ; (g) : – 765,61 kJ.mol^{-1}.

13 **1)** Enthalpies molaires standard du cuivre dans ses différents états physiques, en fonction de la température :

$H^0_{m,s}(T) = H^0_{m,s}(T_r) + M.c_{ps}.(T - T_r)$

$H^0_{m,\ell}(T) = H^0_{m,s}(T_r) + M.[c_{ps}.(T_{fus} - T_r) + L_{fus} + c_{p\ell}.(T - T_{fus})]$

$H^0_{m,v}(T) = H^0_{m,s}(T_r) + M.[c_{ps}.(T_{fus} - T_r) + L_{fus} + c_{p\ell}.(T_{vap} - T_{fus}) + L_{vap} + c_{pv}.(T - T_{vap})]$

Soit :

$H^0_{m,s}(T) = (H^0_{m,s}(T_r) - 7{,}19.10^3 + 24{,}13.T)$ J.mol^{-1}

$H^0_{m,l}(T) = (H^0_{m,s}(T_r) - 3{,}99.10^3 + 31{,}37.T)$ J.mol^{-1}

$H^0_{m,v}(T) = (H^0_{m,s}(T_r) + 330{,}75.10^3 + 20{,}83.T)$ J.mol^{-1}

2) L'état physique stable du cuivre, est le solide pour T inférieur à T_{fus} ; le liquide pour T compris entre T_{fus} et T_{vap} et la vapeur pour T supérieur à T_{vap}.

La courbe est donc celle d'une fonction affine par morceaux, croissante et discontinue aux températures de changements de phase.

14 **1)** ΔT = = 34,2 degrés !

2) $m(H_2O) = \dfrac{E}{\Delta H_{vap}} = 4$ kg

15 Mg (s) pour $T \leqslant 924$ K :

$\Delta_r C_p^0 = -\,3{,}7$ J.K^{-1}.mol^{-1} ;

$\Delta_r H^0 = (492{,}4 - 3{,}70.10^{-3}.T)$ kJ.mol^{-1}

Mg (liq) pour 924 K $\leqslant T \leqslant$ 1 380 K :

$\Delta_r C_p^0 = +\,4{,}9$ J.K^{-1} mol^{-1} ;

$\Delta_r H^0 = (493{,}4 + 4{,}90.10^{-3}.T)$ kJ.mol^{-1}.

Mg (g) pour 1 380 K $\leqslant T$: $\Delta_r C_p^0 = -\,6{,}6$ J.K^{-1}.mol^{-1} ;
$\Delta_r H^0 = (645{,}3 - 6{,}60.10^{-3}.T)$ kJ.mol^{-1}.

16 $\Delta_{atom}H^0[NH_3] = 3\,\Delta_{dis}H^0[N\text{–}H]$
$= 3\,\Delta_f H^0[H(g)] + \Delta_f H^0[N(g)] - \Delta_f H^0[NH_3(g)]$;

$\Delta_{dis}H^0[N\text{–}H] = D_{N\text{–}H} = 390{,}9$ kJ.mol^{-1}.

En admettant que cette valeur est indépendante de la molécule, l'atomisation de N_2H_4 fournit la valeur de l'enthalpie de liaison N–N : $D_{N\text{–}N} = 158{,}4$ kJ.mol^{-1}.

Dans N_2 : $D_{NN} = 2\,\Delta_f H^0[N(g)] = 945{,}4$ kJ.mol^{-1}, car N≡N.

17 **1)** L'atomisation de CH_4 fournit la valeur moyenne de l'enthalpie de liaison C–H :

$\Delta_{dis}H^0[CH] = 415{,}82$ kJ.mol^{-1} ;

$\Delta_{atom}H^0[CH_4] = 4\,\Delta_{dis}H^0[C\text{–}H]$
$= 4\,\Delta_f H^0[H(g)] + \Delta_f H^0[C(g)] - \Delta_f H^0[CH_4(g)]$.

En admettant que cette valeur est indépendante de la molécule, les atomisations respectives de l'éthane C_2H_6, de l'éthylène C_2H_4 (g) et de l'acétylène C_2H_2 (g) fournissent les valeurs des enthalpies de liaison C–C, C=C et C≡C :

C–C : 331,1 ; C=C : 589,7 ; C≡C : 816,3 kJ.mol^{-1}.

2) Quelle que soit sa formule développée, un alcane de formule $C_{2n}H_{2n+2}$ possède (n – 1) liaisons C–C et (2 n + 2) liaisons C–H.

$\Delta_f H^0[C_{2n}H_{2n+2}(g)] = n.\Delta_f H^0[C(g)] + (2n+2).\Delta_f H^0[H(g)] - (n-1).\Delta_{dis}H^0[C\text{–}C] - (2n+2).\Delta_{dis}H^0[C\text{–}H]$

$\Delta_f H^0[C_{2n}H_{2n+2}(g)] = -\,(9{,}96.n + 64{,}54)$ kJ.mol^{-1}.

$\Delta_r H^0 = -\,(669{,}38\,n + 221{,}29)$ kJ.mol^{-1}.

18 **1)** $\Delta_r H^0(T_1 = 298\text{ K}) = \sum_i \Delta_f H_i^0(T_1) = \Delta_f H^0(CaC_2) + \Delta_f H^0(CO) - \Delta_f H^0\,(CaO) = 461{,}78$ kJ.mol^{-1}.

D'après la relation de Kirchhoff et en tenant compte du changement d'état du carbure de calcium :

$$\Delta_f H^0(T) = \Delta_f H^0(T_1) + \int_{T_1}^{T} \Delta_r C_p^0(x).dx + L_{fus}(CaC_2)\ ;$$

d'où : $\Delta_f H^0(T = 1\,973\text{ K}) = 480{,}53$ kJ.mol^{-1}.

2) 3,47 MWh/t.

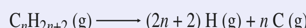
19 **1)** • Le signe de $\Delta_r H^0$ indique le caractère endo ou exo énergétique de la transformation chimique correspondante.

• « standard » signifie que les différentes espèces participant à la réaction chimique sont dans leur état standard respectif à la température choisie.

• « enthalpie standard de formation à la température T» désigne l'enthalpie de la réaction standard de formation du constituant considéré, dans l'état physique considéré, à la température considérée.

2) a) Une « réaction d'atomisation » est la réaction au cours de laquelle une molécule *gazeuse* est entièrement décomposée en ses *atomes à l'état gazeux*

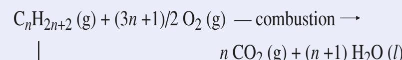
b) Un alcane de formule C_nH_{2n+2} possède (n – 1) liaisons C–C et (2n +2) liaisons C–H. Son atomisation correspond à l'équation :

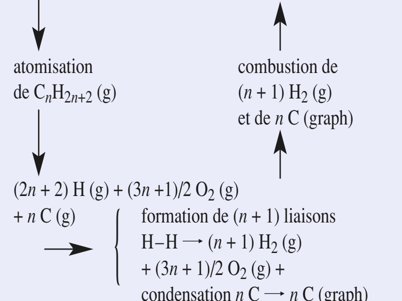


$\Delta_{at}H^0(C_nH_{2n+2}\,, g) = [2\Delta_{liais}H^0(C\text{–}H) + \Delta_{liais}H^0(C\text{–}C)].n + [2\Delta_{liais}H^0(C\text{–}H) - \Delta_{liais}H^0(C\text{–}C)]$

$\Delta_{at}H^0(C_nH_{2n+2}\,, g) = (1\,196.n + 476)$ kJ.mol^{-1}.

3) On considère le cycle de transformations suivantes :





On évalue $\Delta_c H^0(C_nH_{2n+2}, g)$ le long du chemin indirect :

$\Delta_c H^0(C_nH_{2n+2}, g) = \Delta_{at}H^0(C_nH_{2n+2}, g) - (n+1).\Delta_{liais}H^0(H\text{–}H) - n.\Delta_f H^0(C, g) + n.\Delta_f H^0(CO_2, g) + (n+1).\Delta_f H^0(H_2O, l).$

$\Delta_c H^0(C_nH_{2n+2}, g) = -\,(638.n + 245)$ kJ.mol^{-1}

$\Delta_c H^0(CH_4) = -\,883$ kJ.mol^{-1} ;

$\Delta_c H^0(C_3H_8) = -\,2\,159$ kJ.mol^{-1} ;

$\Delta_c H^0(C_4H_{10}) = -\,2\,797$ kJ.mol^{-1}.

4) Quantité d'énergie libérée par la combustion de x moles d'alcane : $Q = x.\Delta_c H^0_{298}$.
L'énergie $q(n)$ libérée par la combustion de m =1 kg de C_nH_{2n+2}, est :

$$q(n) = \frac{-m}{M(C_nH_{2n+2})}.(638n + 245)\ ;$$

$$q(n) = -\frac{(638n + 245)}{14n + 2}\ \text{en MJ.kg}^{-1}.$$

5) $q(n = 1) = -\,55{,}2$ MJ.kg^{-1} ;
$q(n = 3) = -\,49{,}1$ MJ.kg^{-1} ;
$q(n = 4) = -\,48{,}2$ MJ.kg^{-1}.

6) L'énergie thermique nécessaire pour chauffer 1 L d'eau de 20 à 100 °C est Q = 336 kJ. La quantité minimale de combustible C_nH_{2n+2} est :

$$n(C_nH_{2n+2}) = Q\,/\,|\Delta_c H^0(C_nH_{2n+2}, g)|.$$

La quantité minimale de dioxyde de carbone produit au cours de cette opération est donc :

$$n(CO_2) = \frac{n.Q}{\Delta_c H^0(C_nH_{2n+2}, g)}$$

n = 1 : $n(CO_2)$ = 0,38 mol ;
n = 3 : $n(CO_2)$ = 0,47 mol ;
n = 4 : $n(CO_2)$ = 0,48 mol.

7) Le méthane est le combustible dont le pouvoir calorifique massique est le plus grand ; c'est aussi celui qui contribue le moins au *forçage* de l'effet de serre.

20 $\Delta_f H^0[CHCl_3(g)] = \Delta_f H^0[CHCl_3\,(liq)] + M.L_{vap} = -\,101{,}15$ kJ.mol^{-1}.

2) $\Delta_f H^0[CHCl_3(g)] = \Delta_f H^0[H(g)] + \Delta_f H^0[C(g)] + 3.\Delta_f H^0[Cl(g)] - 3.\Delta_{dis}H^0[C\text{–}Cl] - \Delta_{dis}H^0[C\text{–}H]$;
$\Delta_{dis}H^0[C\text{–}Cl] = D_{C\text{–}Cl} = 328{,}3$ kJ.mol^{-1}.

3) $\Delta_f H^0[CCl_4(g)] = \Delta_f H^0[C(g)] + 4.\Delta_f H^0[Cl(g)] - 4.\Delta_{dis}H^0[C\text{–}Cl] = -\,111{,}3$ kJ.mol^{-1}.

21 **1)** $\Delta_r H^0 = 3\,\Delta_f H^0[CO_2(g)] + 2\,\Delta_f H^0[H_2O(liq)] - \Delta_f H^0[C_3H_4O(liq)]$.

D'où : $\Delta_f H^0[C_3H_4O\,(liq)] = -\,123{,}66$ kJ.mol^{-1}.

2) $\Delta_f H^0[C_3H_4O\text{ (liq)}] = 2\,D_{H-H} + 1/2\,D_{O_2} + 3\,\Delta_{sub}H^0[C(gr)] - 4\,D_{C-H} - D_{C-C} - D_{C=C} - D_{C=O} - \Delta_{vap}H^0[C_3H_4O]$;

$\Delta_f H^0[C_3H_4O\text{ (liq)}] = -112{,}86\ \text{kJ.mol}^{-1}$.

3) Le calcul, à partir des énergies de liaison, n'est pas en accord avec le résultat expérimental ; l'écart relatif atteint 20 % ; il est donc supérieur à l'écart habituel qu'entraîne l'utilisation des énergies moyennes de liaison : l'origine de l'écart est l'existence d'une délocalisation du nuage π qui stabilise la molécule par rapport au modèle des liaisons covalentes localisées.

La différence entre les deux enthalpies de formation est appelée *énergie de résonance de la molécule*, E_r :

$$E_r = 10{,}8\ \text{kJ.mol}^{-1}$$

22 **1)** $2\,CH_4 \longrightarrow C_2H_2 + 3\,H_2$;

$\Delta_r H^0\,(T_1 = 298\text{ K}) = \sum_i \Delta_f H_i^0(T_1)$

$= \Delta_f H^0\,(C_2H_2) - 2\Delta_f H^0(CH_4) = 376{,}6\ \text{kJ.mol}^{-1}$;

$\Delta_r C_p^0 = 3\,C_p^0(H_2) + C_p^0(C_2H_2) - 2\,C_p^0(CH_4)$

$= 11{,}8\ \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$;

$\Delta_r H^0\,(T_2 = 1\,773\text{ K}) = \Delta_r H^0\,(T_1 = 298\text{ K}) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p(T).dT$

$= 394{,}0\ \text{kJ.mol}^{-1}$.

2) • Le système évolue de manière monobare : donc $Q = \Delta H$.

• La chaleur nécessaire au déroulement de la pyrolyse du méthane est fournie par la combustion d'une partie du méthane selon :

$$CH_4 + 2\,O_2 \longrightarrow CO_2 + 2\,H_2O$$

$\Delta_c H^0\,(298\text{ K}) = -802{,}57\ \text{kJ.mol}^{-1}$.

La quantité de méthane brûlée et, donc, la quantité de dioxygène nécessaire sont minimales quand toute la chaleur dégagée par la combustion est utilisée par la pyrolyse, c'est-à-dire lorsqu'il n'y a pas de fuites thermiques (à 1 773 K, les échanges thermiques se font toujours du réacteur vers le milieu extérieur, car T_{ext} est inférieure à la température du réacteur) : il est donc nécessaire d'utiliser un réacteur adiabatique pour lequel $Q = 0$.

• $Q = \Delta H = 0$

état 1 → état 2

$(2 + \alpha)\,CH_4 + 2\alpha O_2 \longrightarrow 2\,CH_4 + \alpha.(CO_2 + 2\,H_2O)$
298 K → 298 K

état 3

$\longrightarrow 2\,CH_4 + \alpha.(CO_2 + 2\,H_2O)$
1 773 K

état 3 → état 4

$2\,CH_4 + \alpha.(CO_2 + 2\,H_2O) \longrightarrow C_2H_2 + 3\,H_2 + \alpha.(CO_2 + 2\,H_2O)$
1 773 K → 1 773 K

$\Delta H = \Delta H_{1\to 2} + \Delta H_{2\to 3} + \Delta H_{3\to 4} = 0$;

$\Delta H_{1\to 2} = \alpha.\Delta_{comb}H^0\,(298\text{ K}) = \alpha.(-802{,}57)\ \text{kJ.mol}^{-1}$;

$\Delta H_{2\to 3} = \int_{298}^{1\,773} \mathscr{C}_{p\,sys}\,(T).dT$ avec :

$\mathscr{C}_{p\,sys} = 2.C_p^0(CH_4) + \alpha.(C_p^0(CO_2) + 2.C_p^0(H_2O))$

$= (145{,}2 + \alpha.135{,}7)\ \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

$\Delta H_{2\to 3} = (214{,}17 + 200{,}16.\alpha)\ \text{kJ.mol}^{-1}$;

$\Delta H_{3\to 4} = \Delta_r H^0\,(T_2 = 1\,773\text{ K}) = 394\ \text{kJ.mol}^{-1}$.

La relation : $\Delta H_{1\to 2} + \Delta H_{2\to 3} + \Delta H_{3\to 4} = 0$ conduit à :

$$\alpha = 1{,}01 \approx 1$$

La composition du mélange initial est donc 3 mol de CH_4 pour 2 mol de O_2, soit une fraction molaire :

$$x(O_2) = 2/5 = 0{,}40 .$$

23 **1)** 4 626 K . **2)** 3 252 K . **3) a)** $x = 0{,}035$; $y = 0{,}015$; **b)** $-229{,}99\ \text{kJ.mol}^{-1}$; **c)** $5/2\,R$; **d)** 3 136 K .

24 $C_8H_{18}(\ell) + 25/2\,O_2(g) \longrightarrow 8\,CO_2(g) + 9\,H_2O(g)$

Déterminons $\Delta_f H^0\,[C_8H_{18}\,(g)]$ à partir des enthalpies de liaison :

$\Delta_f H^0\,[C_8H_{18}(g)] = 18\,\Delta_f H^0\,[H(g)] + 8\,\Delta_f H^0\,[C(g)]$
$- 18\,\Delta_{dis}H^0\,[C\text{–}H] - 7\,\Delta_{dis}H^0\,[C\text{–}C] - \Delta_{rap}H^0 8H_{18}(\ell))$
$= -257{,}56\ \text{kJ.mol}^{-1}$;

$$\Delta_r H°\,(298\text{ K}) = -5\,067\ \text{kJ.mol}^{-1} .$$

Exprimons q, pouvoir calorifique du carburant en kJ.cm^{-3} :

$$q = |\Delta_r H^0|.\ \frac{\rho}{M} = 32{,}0\ \text{kJ.cm}^{-3}$$

Faisons un bilan énergétique sur une durée égale à Δt :

- travail fourni par le moteur : $W = \mathscr{P}.\Delta t$;
- chaleur reçue par le moteur r : $Q = W/\eta$;
- volume V de carburant utilisé : $V = Q/q$;
- distance d parcourue : $d = v.\Delta t$;
- consommation en carburant, $\mathscr{C}$, en litres pour 100 km :

$$\mathscr{C} = 100.\ \frac{V}{v.\Delta t} = \frac{100.\mathscr{P}}{\eta.q.v} = 12{,}1\text{ L}$$

25 **1)** $\Delta_r H^0(298\text{ K}) = -440{,}96\ \text{kJ.mol}^{-1}$;

$\Delta_r C_p^0 = C_p^0(SO_2) + C_p^0(ZnO) - 3\,C_p^0(O_2)/2 - C_p^0(ZnS)$
$= -6{,}67\ \text{J.K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$.

$\Delta_r H°\,(1\,350\text{ K}) = \Delta_r H°\,(298\text{ K}) + \Delta_r C_p^0.(1\,350 - 298)$
$= -450\ \text{kJ.mol}^{-1}$.

2) D'après la démarche suggérée par l'énoncé, il suffit de résoudre l'équation en T :

$$\int_{T_1}^{T} \mathscr{C}_{p\,sys}\ (x).dx + \Delta_r H^0\,(1\,350\text{ K}) = 0$$

$\mathscr{C}_{p\,sys} = 3\,C_p^0(O_2)/2 + C_p^0(ZnS) + 6\,C_p^0(N_2)$
$= 293{,}31\ \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

D'où : $T = 1\,832$ K ; la réaction est auto-entretenue.

3) Soit z, la quantité de silice par mol de ZnS. Alors :

$\mathscr{C}'^0_{p\,sys} = \mathscr{C}^0_{p\,sys} + z.C_p^0(SiO_2) = (293{,}31 + z.72{,}65)\ \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

La valeur maximale de z est celle pour laquelle :

$$\int_{298}^{1\,350} \mathscr{C}'_{p\,sys}\ (T).dT + \Delta_r H^0\,(1\,350\text{ K}) = 0$$

$$\tau_{min} = 100.\ \frac{M\,(ZnS)}{M\,(ZnS) + z_{max}.M(SiO_2)} \approx 46{,}3\text{ g.}$$

Chapitre 16

1 **1)** $n(Cl^-) = 0{,}300$ mol ;

$n(Fe^{3+}) = n(SO_4^{2-}) = n(\,H^+(aq)) = 0{,}150$ mol.

$[Cl^-] = 0{,}600\ \text{mol.L}^{-1}$;

$[Fe^{3+}] = [SO_4^{2-}] = [H^+(aq)] = 0{,}300\ \text{mol.L}^{-1}$.

$a(Cl^-) = 0{,}600$; $a(Fe^{3+}) = a(SO_4^{2-}) = a(\,H^+(aq)) = 0{,}300$.

2) $a(Ar) = 1{,}20$; $a(He) = 0{,}83$; $a(H_2) = 0{,}533$.

2 Toutes les concentrations sont en mol.L^{-1}.

a) $Q = [Mn^{2+}]^2.P(O_2)^5 / [MnO_4^-]^2.[H^+]^6.[H_2O_2]^5.P^{05}$
b) $Q = [Mn^{2+}].P(Cl_2) / [Cl^-]^2.[H^+]^4.P^0$
c) $Q = P(CO_2) / P^0$
d) $Q = P(H_2O)^2.P(Cl_2)^2.P^0 / P(HCl)^4.P(O_2)$
e) $Q = P(CO_2)^6 / P(O_2)^6$
f) $Q = [Hg_2^{2+}] / [Hg^{2+}]$.

3 **1) a)** $Q = [Cu^{2+}]^3.P(NO)^2 / [NO_3^-]^2.[H^+]^8.P^{02}$
b) $a(Cu^{2+}) = 0{,}030$; $a(NO) = 0{,}15$; $a(NO_3^-) = 8{,}0.10^{-2}$; $a(H^+) = 0{,}020$.
c) $Q = 3{,}7.10^9$.

2) a) $Q = P(Cl_2)^2 / [ClO^-].[Cl^-].[H^+]^2.P^{02}$.
b) $a(Cl_2) = 0{,}167$; $a(ClO^-) = 0{,}020$; $a(Cl^-) = 0{,}120$; $a(H^+) = 0{,}040$; $a(Na^+) = 0{,}100$.
c) $Q = 7{,}3.10^3$.

4 **1)** Voir le *paragraphe* 2.2.

2) $Q = 1{,}0$; $Q < K$: évolution dans le sens direct de l'équation de la réaction

3) $\xi_{V,\,éq} = 8{,}5.10^{-4}\ \text{mol.L}^{-1}$.

4) Réaction non totale.

5) $Q = 4$; $Q > K$ évolution dans le sens inverse de l'équation de la réaction.
$\xi_{V,\,éq} = -4{,}7.10^{-5}\ \text{mol.L}^{-1}$; $\xi_{éq}$ est négatif vu le sens d'évolution du système.
Réaction non totale.

5 **1) a)** $K^0 = \xi_{V,\,éq} / ((0{,}0100 - \xi_{V,\,éq}).(\,0{,}0400 - \xi_{V,\,éq}))$; d'où $\xi_{V,\,éq} = 9{,}97.10^{-3}\ \text{mol.L}^{-1}$.
b) $\tau_f = 0{,}997$; réaction quasi totale

2) a) $K^0 = \xi_{V,\,éq} / ((0{,}0100 - \xi_{V,\,éq}).(\,0{,}0400 - 4.\,\xi_{V,\,éq})^4)$; d'où $\xi_{V,\,éq} = 2{,}28.10^{-4}\ \text{mol.L}^{-1}$.
b) $\tau_f = 0{,}023$; réaction très peu avancée.

3) Cet énoncé est incorrect, la quantitativité d'une réaction dépend aussi de son équation et des nombres stœchiométriques de celle–ci.

6 **1)** $HCOOH/HCOO^-$; NH_4^+/NH_3 ; $C_6H_5OH/C_6H_5O^-$; HCO_3^-/CO_3^{2-} ; H_2O_2/HO_2^- ; SO_3/HSO_4^- ; $Cu^{2+}/CuOH^+$.
Pour les acides de formule HA : $HA = A^- + H^+$
Pour Cu^{2+} : $Cu^{2+} + H_2O = CuOH^+ + H^+$
Pour SO_3 : $SO_3 + H_2O = HSO_4^- + H^+$

2) $CH_3NH_3^+/CH_3NH_2$; CH_3COOH/CH_3COO^- ; CH_3OH/CH_3O^- ; $HC_2O_4^-/C_2O_4^{2-}$; $^+NH_3OH/NH_2OH$.
Pour tous les couples :

$$B + H^+ = BH^+ \quad \text{ou} \quad A^- + H^+ = AH$$

7 **1)** $H_2A + H_2O = HA^- + H_3O^+$
$HA^- + H_2O = A^{2-} + H_3O^+$
$K_{A1} = [HA^-].[H_3O^+] / [H_2A]$; $K_{A2} = [A^{2-}].[H_3O^+] / [HA^-]$

H_2A		HA^-		A^{2-}	
S_2	2,85	S_1	S_3 5,80		pH

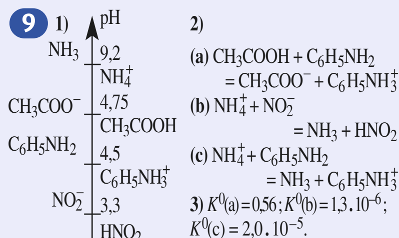
2) a) H_2A ; **b)** et **c)** HA^-.
3) H_2A : 64 % ; HA^- : 36 % ; A^{2-} : 0,023 %.

8 **1)** ① : H_3A ; ② H_2A^- ; ③ HA^{2-} ; ④ A^{3-} .

2) $pK_{A_1} = 3{,}1$; $pK_{A_2} = 4{,}8$; $pK_{A_3} = 6{,}4$.

3) a) $C = 2{,}00.10^{-2}\ \text{mol.L}^{-1}$.
b) À pH = 4,5 :
% H_3A = 2, d'où $[H_3A] = 4{,}0.10^{-4}\ \text{mol.L}^{-1}$;
% H_2A^- = 61, d'où $[H_2A^-] = 1{,}2.10^{-2}\ \text{mol.L}^{-1}$;
% HA^{2-} = 36, d'où $[HA^{2-}] = 7{,}2.10^{-3}\ \text{mol.L}^{-1}$;
% A^{3-} = 1,0, d'où $[A^{3-}] = 2{,}0.10^{-4}\ \text{mol.L}^{-1}$.

9 **1)**



2)
(a) $CH_3COOH + C_6H_5NH_2 = CH_3COO^- + C_6H_5NH_3^+$
(b) $NH_4^+ + NO_2^- = NH_3 + HNO_2$
(c) $NH_4^+ + C_6H_5NH_2 = NH_3 + C_6H_5NH_3^+$
3) $K^0(a) = 0{,}56$; $K^0(b) = 1{,}3 . 10^{-6}$; $K^0(c) = 2{,}0 . 10^{-5}$.

10 **1)** Acide dont le $pK_A < 0$.
2) pH = – log c = 2,4.
3) a) $c(S) = 13{,}6$ mol . L^{-1}.
b) $c(S') = 0{,}54$ mol . L^{-1}.
c) Solution trop concentrée pour considérer que :
$a\,(H^+(aq)) = [H^+(aq)]/c^0$.

11 **1)** Base telle qu'à 25°C $pK_A > 14{,}0$.
2) pH = 14,0 +log c = 11,6.
3) a) $c(S) = 0{,}44$ mol . L^{-1}.
b) $c(S') = 2{,}2.10^{-3}$ mol . L^{-1} et pH = 2,7.
c) pour une base forte pH = pK_e + log c et pK_e dépend de T alors que pour un acide fort pH = – log c.

12 **1)** $HNO_2 + H_2O = NO_2^- + H_3O^+$
Pour toutes les solutions : $[NO_2^-] = [H_3O^+]$.
Pour C_1, $[NO_2^-] << [HNO_2]$; $pH_1 = 1/2\,(pK_A + pC_1) = 2{,}1$.
Pour C_2, second degré : $h^2 + 10^{-3{,}2} . h - 10^{-5{,}2} = 0$, d'où $h = 2{,}2 . 10^{-3}$ mol . L^{-1} ; $pH_2 = 2{,}7$.
Pour C_3 , $[HNO_2] << [NO_2^-]$, $[NO_2^-] \approx C$, $pH_3 \approx 5{,}0$.
2) $\alpha_1 = 7{,}9$ % ; $\alpha_2 = 22$ % ; $\alpha_3 \approx 100$ % .
La dissociation de l'acide augmente avec la dilution.

13 **1)** $(CH_3)_2NH + H_2O = (CH_3)_2\,NH_2^+ + OH^-$
Pour toutes les solutions : $[(CH_3)_2NH_2^+] = [OH^-]$.
Pour C_1, $[(CH_3)_2NH_2^+] << [(CH_3)_2\,NH]$, d'où :
$p\omega_1 = 1/2\,(pK_B + pC_1) = 2{,}0$; pH = 12,0 .
Pour C_2, second degré : $\omega^2 + 10^{-3}\,\omega - 10^{-5} = 0$, d'où $\omega = 2{,}7 . 10^{-3}$ mol . L^{-1} , d'où pH = 11,4 .
Pour C_3, $[(CH_3)_2NH] << [(CH_3)_2NH_2^+]$; $[(CH_3)_2NH_2^+] \approx c$; pH ≈ 9 .

14 **1)** $\sigma = [NH_4^+] . \lambda\,(NH_4^+) + [HO^-] . \lambda\,(HO^-)$.
2) a) $[NH_4^+] = [HO^-] = 2{,}54 . 10^{-5}$ mol.L^{-1} ;
$\alpha = [NH_4^+] / c = 0{,}42$.
b) pH = 14 + log $[HO^-]$ = 9,4.
pK_A = pH – log $([NH_3]/[NH_4^+])$ = pH – log $((1-\alpha)/\alpha)$ = 9,3.

15 Pour **a)**, **b)**, **c)**, **d)**, **e)** :
$$M^{n+} + 2\,H_2O \longrightarrow M(OH)^{(n-1)+} + H_3O^+$$
• Pour **a)**, **b)**, **c)**, **d)** : pK_A – pc >> 2 , d'où :
pH = 1/2 (pK_A + pc) (*cf. relation* **(16.18)** et § 4.3.1. pour conditions d'application), d'où : $pH_a = 4{,}5$; $pH_b = 3{,}5$; $pH_c = 5{,}8$; $pH_d = 5{,}2$.
• Pour **e)** : pK_A – pc = 0,15 , (*relation* **(16.19)**), équation du second degré : $pH_e = 2{,}25$.
• Pour **f)** : Na^+ indifférent dans l'eau : $pH_f = 7{,}0$.

16 **1)** pH = $\frac{1}{2}$ $(pK_{A1} + pK_{A2}) = 4{,}8$.
2) a) $H_2O + CO_3^{2-} + CO_2 = 2\,HCO_3^-$
$K = 10^{3{,}9}$: réaction quantitative.
b) La solution obtenue est une solution de $Na^+ + HCO_3^-$ à 1,0 mmol . L^{-1}.
pH = $\frac{1}{2}$ $(pK_{A1} + pK_{A2}) = 8{,}3$.

17 **1)** $V_1 = 827$ mL et $V_2 = 173$ mL.
2) $\beta = 2{,}3\;C . K_A . h\,/\,(K_A + h)^2 = 11$ mmol . L^{-1}.

18 **1)** Pour C_1 et C_2, équation du second degré (*relation* **(8.19)**) :
$h^2 + K_A . h - K_A . C = 0$, d'où $pH_1 = 1{,}8$ et $pH_2 = 3{,}1$.
Pour C_3 , acide faible très dilué, $[H_2SeO_3] << [HSeO_3^-]$, d'où $h = [HSeO_3^-] \approx C_3$; pH ≈ 5 .
Dans les trois cas, on vérifie que SeO_3^{2-} est négligeable ; la deuxième acidité n'intervient pratiquement pas.

19 $BOH + AH = BOH_2^+ + A^-$; $K = 10^{3{,}9}$; quantitative.
$[BOH]\,/\,[BOH_2^+] = K_A\,/\,h = 2{,}0$
$[BOH_2^+] = C . V_2\,/\,3 . (V_1 + V_2)$
$[A^-] = C . V_1\,/\,(V_1 + V_2)$
$[BOH_2^+] = [A^-]$ d'où $V_1 = V_2/3 = 33{,}3$ mL.

20 **1)** $NH_4^+ + HPO_4^{2-} = NH_3 + H_2PO_4^-$ $\quad K = 10^{-2}$
$[NH_4^+] = [HPO_4^{2-}]$ et $[NH_3] = [H_2PO_4^-]$
pH = $\frac{1}{2}$ $(pK_A + pK_{A2}) = 8{,}2$.
2) $NH_4^+ + PO_4^{3-} = NH_3 + HPO_4^{2-}$ $\quad K = 10^{2{,}8}$
$[NH_4^+] = 0{,}0200$ mol.L^{-1} et
$[NH_3] = [HPO_4^{2-}] = 0{,}0100$ mol . L^{-1}.
pH = pK_A + log $([NH_3]\,/\,[NH_4^+])$ = 8,9.

21 **1)** $V_{2E} = 10{,}0$ mL .
2) pH (0) = 14 – pω, avec pω = 1/2 (pK_B + pc) , car CH_3NH_2 est une base faible peu protonée, d'où : pH(0) = 11,85
À l'équivalence, solution d'acide faible $CH_3NH_3^+$ à $6{,}67 . 10^{-2}$ mol . L^{-1} ; $pH_E = 1/2\,(pK_A + pc) = 5{,}94$.
3) pH = pK_A + log $\dfrac{1-x}{x}$, pour $0 < x < 1$.
$$pH = -\log \frac{C_2 . V_{2E}}{V_1 + V_2}\,(x-1) \text{ , pour } x > 1 .$$
4) $\beta = 2{,}3 . \dfrac{C_2 . V_{2E}}{V_1 + V_2} x . (1 - x)$, d'où en calculant V_2 pour chaque x : $\beta(0{,}4) = 4{,}2 . 10^{-2}$; $\beta(0{,}5) = 4{,}6 . 10^{-2}$; $\beta(0{,}6) = 4{,}2 . 10^{-2}$. β est maximum au voisinage de $x = 0{,}5$ (il n'est maximum pour $x = 0{,}5$ que si l'ajout de base forte ou d'acide fort se fait sans dilution).

22 **1)** $V_{1E} = 6$ mL ; $V_{2E} = 12$ mL .
2) Aux pH correspondant aux intersections des graphes des pourcentages : $pK_{A_1} = 2{,}9$; $pK_{A_2} = 5{,}1$.
3) Pour $V = 0$ mL , $H_2A + H_2O = HA^- + H_3O^+$
Équation du 2nd degré, d'où pH = 2,25 .
Pour $V = 12$ mL , solution de A^{2-} de concentration $c = 1{,}36 . 10^{-2}$ mol . L^{-1} ; pH = 14 – 1/2 $(pK_{B_2} + pc) \approx 8{,}6$.
4) Pour $V_{1E} = 6$ mL , ampholyte pH = 1/2 $(pK_{A_1} + pK_{A_2}) = 4{,}0$.

23 **1)** $[HO^-] = 2 . s\,/\,M = 0{,}042$ mol . L^{-1} ; pH = 12,6.
2) $[HO^-] = 1{,}6 . 10^{-3}$ mol . L^{-1} ; $[Ca^{2+}] = 8{,}0.10^{-4}$ mol . L^{-1}.

24 **1)** $Cr_2O_7^{2-} + 3\,H_2O = 2\,CrO_4^{2-} + 2\,H_3O^+$
2) $K = [CrO_4^{2-}]^2 . [H_3O^+]^2\,/\,[Cr_2O_7^{2-}] \approx [H_3O^+]^4\,/\,c$;
d'où $[H_3O^+] = (K.c)^{1/4}$ et pH = 4,2.
3) $K_A = (K)^{1/2} = 6{,}3.10^{-8}$ et $pK_A = 7{,}2$.

25 **1)** $HF + CH_3COO^- = F^- + CH_3COOH$ $\;K = 35{,}5$
2) $K = \dfrac{x^2}{(n_1 - x)\,(n_2 - x)}$. Pour **a)** et **c)**, $x = 0{,}195$; pour **b)**, $x = 0{,}257$, d'où $pH_a = 4{,}80$; $pH_b = 4{,}00$; $pH_c = 3{,}15$.

26 **1)** $n(H_3PO_4) = 2$ mmol ; $n(HO^-) = 3{,}2$ mmol.
Deux réactions quantitatives successives :
$H_3PO_4 + HO^- = H_2PO_4^- + H_2O$
$H_2PO_4^- + HO^- = HPO_4^{2-} + H_2O$
À l'équilibre $n(H_2PO_4^-) = 0{,}8$ mmol et $n(HPO_4^{2-}) = 1{,}2$ mmol et pH = 7,4.
2) $\beta = 2{,}3\;C . K_{A2} . h\,/\,(K_{A2} + h)^2 = 41$ mmol . L^{-1} avec $C = 76$ mmol . L^{-1}.
3) ΔpH = $\Delta[Na^+]/\,\beta = 0{,}3$; d'où pH' = 7,7.

27 **1)** Lorsque la phénolphtaléine vire, on est à la 2e équivalence, d'où $C_A = \dfrac{C_b . V_b}{2 . V_A} = 1{,}0 . 10^{-2}$ mol . L^{-1} .
• H_2SO_3 relativement fort et dilué : équation du second degré : pH = 2,3 .
2) • $V = 10$ mL , ampholyte pH = 1/2 $(pK_{A_1} + pK_{A_2}) = 4{,}9$;
• $V = 15$ mL , 2de demi-équivalence pH = pK_{A_2} = 7,6 ;
• $V = 20$ mL , solution de SO_3^{2-} à $3{,}3 . 10^{-3}$ mol . L^{-1} :
pH = 14 – 1/2 (pK_B + pc') = 9,6
• $V = 25$ mL , OH^- en excès $[OH^-] = \dfrac{5.10^{-2}}{35}$, pH = 11,2.

28 **1)** $B_4O_7^{2-} + H_2O = 2BO_2^- + 2\,HBO_2$
2) La réaction ci-dessus est la R.P. d'où $[HBO_2] = [BO_2^-]$ et pH = 9,20 .

3. a)	HBO_2	+	OH^-	=	BO_2^-	+	H_2O
qu. apportées	$2{,}0 . 10^{-3}$		$2{,}0 . 10^{-4}$		$2{,}0 . 10^{-3}$		
qu. à l'équilibre	$1{,}8 . 10^{-3}$		–		$2{,}2 . 10^{-3}$		

pH = 9,30

b)	BO_2^-	+	H_3O^+	=	HBO_2	+	H_2O
qu. apportées	$2{,}0 . 10^{-3}$		$1{,}0 . 10^{-4}$		$2{,}0 . 10^{-3}$		
qu. à l'équilibre	$1{,}9 . 10^{-3}$		–		$2{,}1 . 10^{-3}$		

pH = 9,15.

29 **1) a)** $R\text{–}CO_2H + R'NH_2 = R\text{–}CO_2^- + R'NH_3^+$
b) Dans l'eau, la glycine est sous forme d'amphion par réaction de – CO_2H avec – NH_2 .
$^+NH_3 - CH_2 - COO^-$ noté $AH^{\pm}$ par la suite.
2) $AH_2^+ + H_2O = AH^{\pm} + H_3O^+$ $\quad pK_1$
$AH^{\pm} + H_2O = A^- + H_3O^+$ $\quad pK_2$
3) $2AH^{\pm} = AH_2^+ + A^-$ R.P. pH = 1/2 $(pK_1 + pK_2) \approx 6{,}0$.
4) AH_2^+ acide relativement fort, équation 2nd degré ; avec $c = 0{,}20$ mol . L^{-1}, on obtient pH = 1,55 .
5) Mélange acide-base conjugués de même concentration initiale $c' = 0{,}10$ mol . L^{-1} et réaction de AH_2^+ avec $H_2O \Rightarrow$ pH = 2,38 .
6) $AH^{\pm} + H_3O^+ \rightleftharpoons AH_2^+ + H_2O$ $\quad K = 10^{2{,}34}$
R.P. quasi quantitative, bilan de matière donne pH = 2,12 ; $\tau = 2{,}3 \dfrac{c . K_1 . h}{(h + K_1)^2} \approx \dfrac{2{,}3 . c}{4} = 0{,}115$ mol . L^{-1}.
7) a) La solution finale contient A^- et $AH^{\pm}$ tous deux à 0,1 mol . L^{-1} en négligeant la dilution.
b) Mélange acide-base conjugués, pH = 9,6 ;
$\tau \approx 0{,}115$ mol . L^{-1}.
8) $n(OH^-) = n(AH^{\pm}) = 2 . 10^{-2}$ mol , d'où $v = 2{,}0$ mL .
A^- base faible peu protonée : pH = 11,45.

30 **1)** $HA + OH^- = A^- + H_2O$
En supposant négligeable la réaction de HA avec l'eau :
$$[AH] = \frac{n_0(AH) - n_i(OH)}{V_0 + V} = \frac{C_a . V_0 - C_b . V}{V_0 + V} = \frac{C_b(V_e - V)}{V_0 + V}$$
$[A^-] = \dfrac{n_i(OH^-)}{V_0 + V} = \dfrac{C_b . V}{V_0 + V}$, d'où $h = \dfrac{K_A(V_e - V)}{V}$ et $h . V = K_A(V_e - V)$.

2) Il suffit de tracer $F = V.10^{-pH} = f(V)$, la pente de la droite tracée donne K_A et l'abscisse correspondant à $F = 0$ donne V_e.

3) a) $V_e = 24{,}5$ mL ; **b)** $C_a = 4{,}9.10^{-3}$ mol.L^{-1} ;
c) $K_A = 1{,}85.10^{-5}$; ($pK_A \approx 4{,}73$).

31 **1) a)** $H_3O^+ + HO^- = 2\,H_2O$. Des ions Na^+ remplacent des ions H_3O^+ ; comme $\lambda(Na^+) < \lambda(H_3O^+)$: segment de pente négative, puis après équivalence, excès de $Na^+ + HO^-$, segment de pente positive.

b) $CH_3CO_2H + HO^- = CH_3CO_2^- + H_2O$; apparition d'ion $CH_3CO_2^-$ et Na^+, segment de pente positive, puis après équivalence, excès de $Na^+ + HO^-$, segment de pente positive et comme $\lambda(HO^-) > \lambda(CH_3CO_2^-)$, la pente est plus forte après l'équivalence.

2) Premier segment : $H_3O^+ + HO^- = 2\,H_2O$.
Second segment : $CH_3CO_2H + HO^- = CH_3CO_2^- + H_2O$.
Troisième segment : excès de $Na^+ + HO^-$.

3) $C_1 = 0{,}025$ mol.L^{-1} ; $C_2 = 0{,}045$ mol.L^{-1}.

4) Pour $V = (V_{E1} + V_{E2}) / 2 = 4{,}75$ mL :
$[Na^+] = 0{,}043$ mol.L^{-1} ; $[Cl^-] = 0{,}023$ mol.L^{-1} ;
$[CH_3CO_2H] = [CH_3CO_2^-] = 0{,}020$ mol.L^{-1} ;
$pH = pK_A + \log([CH_3CO_2^-] / [CH_3CO_2H]) = pK_A = 4{,}8$.

5) Au point E_2, la solution contient les ions Na^+, Cl^- et $CH_3CO_2^-$; ce dernier est une base faible ce qui justifie qu'en ce point pH > 7,0.

32 **1)** $V_1 = 100 \times 0{,}1 / (1180 \times 0{,}24 / 93) = 3{,}3$ mL.

2) a) Le saut de pH à l'équivalence serait peu marqué et celle-ci serait donc difficile à repérer.

b) $C_6H_5\text{–}NH_2 + H_3O^+ = C_6H_5\text{–}NH_3^+ + H_2O$
$K = 1 / K_A = 5{,}0.10^4$

c) Réactions successives :
$H_3O^+ + HO^- = 2\,H_2O$ $\quad K' = 1 / K_e = 1{,}0.10^{14}$
$C_6H_5\text{–}NH_3^+ + HO^- = C_6H_5\text{–}NH_2 + H_2O$
$K' = K_A / K_e = 2{,}0.10^9$

d) $c = c_b(V_{b2} - V_{b1}) / V_2 = 1{,}04.10^{-2}$ mol.L^{-1}.

33 **1)** Électrode de verre et électrode de référence éventuellement combinées.

2) Voir l'*annexe* 2. Lors d'un dosage par conductimétrie, ce sont des ruptures de pente qui sont recherchées : un étalonnage n'est pas nécessaire.

3) $NH_4^+ + HO^- = NH_3 + H_2O$

4) a) Afin de négliger la dilution lors de l'ajout de la soude et d'obtenir des segments de droite pour $\sigma = f(V_B)$; autres méthodes : utiliser de la soude concentrée ou tracer $\sigma.(V_{initial} + V_b)$.

b) Avant l'équivalence, des ions Na^+ remplacent des ions NH_4^+ ; comme $\lambda(Na^+) < \lambda(NH_4^+)$, segment de pente faiblement négative, puis après équivalence, excès de $Na^+ + HO^-$, segment de pente positive.
Premier segment, pente : $(\lambda^0(Na^+) - \lambda^0(NH_4^+))$;
deuxième segment, pente : $(\lambda^0(Na^+) + \lambda^0(HO^-))$.

c) $V_{bE} = 7{,}6$ mL ; conductimétrie la plus précise vu l'allure de pH = f(V_b).

d) $[NH_4^+] = c_A = 7{,}30.10^{-2}$ mol.L^{-1}.
$pK_A(NH_4^+/NH_3) = pH(V_{bE}/2) = 9{,}7$.

$$pH = \frac{1}{2}(pK_A + pc_A) \approx 5{,}4.$$

Dans un litre : $m(NH_4^+) = 1{,}31$ g, soit 21 % ;
$m(NO_3^-) = 4{,}53$ g, soit 71 % ; $m(N) = 2{,}04$ g, soit 32 %.

Chapitre 17

1 **1) a)** Voir le *paragraphe* 4.1.

b) $[Cu(NH_3)_4]^{2+}/Cu^{2+}$; $[Co(NH_3)_6]^{3+}/Co^{3+}$;
$[Ag(CN)_2]^- / Ag^+$; $[Fe(CN)_6]^{3-} / Fe^{3+}$.
$\beta_4 = [[Cu(NH_3)_4]^{2+}] / ([Cu^{2+}].[NH_3]^4)$;
$\beta_6 = [[Co(NH_3)_6]^{3+}] / ([Co^{3+}].[NH_3]^6)$;
$\beta_2 = [[Ag(CN)_2]^-] / ([Ag^+].[CN^-]^2)$;
$\beta_6 = [[Fe(CN)_6]^{3-}] / ([Fe^{3+}].[CN^-]^6)$.

2) a) Voir le *paragraphe* 4.1.

b) $[Sr(C_2O_4)]$; $[Cd(C_2O_4)_2]^{2-}$; $[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$.

c) $\beta_1 = [[Sr(C_2O_4)]] / ([Sr^{2+}].[C_2O_4^{2-}])$;
$\beta_2 = [[Cd(C_2O_4)_2]^{2-}] / ([Cd^{2+}].[C_2O_4^{2-}]^2)$;
$\beta_3 = [[Al(C_2O_4)_3]^{3-}] / ([Al^{3+}].[C_2O_4^{2-}]^3)$.

2 **1)** *Cf.* cours § 3.2. : $pK_{d_i} = \log \beta_i - \log \beta_{i-1}$ ($i > 1$)
$pK_{d_1} = 6{,}0$; $pK_{d_2} = 4{,}7$; $pK_{d_3} = 3$; $pK_{d_4} = 2{,}4$.

2)

$[FeF_4]^-$	$[FeF_3]$	$[FeF_2]^+$	$[FeF]^{2+}$	Fe^{3+}
2,4	3	4,7	6	pF

3) a) pF = 4,1 : $[FeF_2]^+$ prédomine.
b) $[F^-] = 3{,}5.10^{-3}$ mol.L^{-1}, pF = 2,46 : $[FeF_3]$ prédomine.

3 **1) a)** Co^{3+} a 24 e$^-$ dont 6 e$^-$ périphériques en se liant à six ligands NH_3, il capte 12 e$^-$ satisfaisant ainsi à la règle des 18 électrons.

b) Structure octaédrique régulière.

2) ① $[Co(NH_3)_6]^{3+}$; ② $[Co(NH_3)_5]^{3+}$; ③ $[Co(NH_3)_4]^{3+}$; ④ $[Co(NH_3)_3]^{3+}$; ⑤ $[Co(NH_3)_2]^{3+}$; ⑥ $[Co(NH_3)]^{3+}$; ⑦ Co^{3+}.

3) À l'intersection de la courbe ML_i avec la courbe ML_{i-1}, on lit $\log K_{f_i}$.
$\log K_{f_6} = 4{,}3$; $\log K_{f_5} = 5{,}2$; $\log K_{f_4} = 5{,}5$;
$\log K_{f_3} = 5{,}8$; $\log K_{f_2} = 6{,}8$; $\log K_{f_1} = 7{,}2$.
$\beta_6 = 10^{34{,}8}$; $\beta_5 = 10^{30{,}5}$; $\beta_4 = 10^{25{,}3}$; $\beta_3 = 10^{19{,}8}$; $\beta_2 = 10^{14}$; $\beta_1 = 10^{7{,}2}$.

4)

	% ML	% ML_2	% ML_3	% ML_4	% ML_5	% ML_6
$pNH_3 = 5$	–	3	12	32	47	6
$pNH_3 \approx 3{,}5$	–	–	–	–	12	88

4 **1)** $pK_{d_1} = \log \beta_1 = 3{,}5$; $K_{d_1} = 3{,}2.10^{-4}$;
$pK_{d_2} = \log \beta_2 - \log \beta_1 = 4{,}9$; $K_{d_2} = 1{,}3.10^{-5}$.

2)

$[Ag(gly)]$		4,9	Ag^+
$[Ag(gly)_2]^-$	3,5	$[Ag(gly)]$	p*gly*

3) $[Ag(gly)]$ a deux domaines disjoints d'où :
$$2\,[Ag(gly)] = Ag^+ + [Ag(gly)_2]^-$$
$K^0 = K_{d_1}/K_{d_2} = 25$

5 **1)** $Pb^{2+} + Ox^- = [PbOx]^+$ $\quad \beta = 10^9$

	Pb^{2+}	Ox^-	$[PbOx]^+$
c. apportées (mol.L^{-1})	0,02	0,04	–
c. équilibre	ε	0,02	0,02

$[Ox^-] = [[PbOx]^+] = 2{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1}
$[Pb^{2+}] = 1/\beta = 1{,}0.10^{-9}$ mol.L^{-1}

2) $Pb^{2+} + Ox^- = [PbOx]^+$

	Pb^{2+}	Ox^-	$[PbOx]^+$
c. apportées (mol.L^{-1})	0,02	0,05	–
c. équilibre	ε'	0,03	0,02

$[[PbOx]^+] = 2{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1} ;
$[Ox^-] = 3{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1} ; $[Pb^{2+}] = 6{,}7.10^{-10}$ mol.L^{-1}

6 $sal^{2-} + Al^{3+} \rightleftarrows [Al(sal)]^+$

c. apportées (mol.L^{-1})	sal^{2-}	Al^{3+}	$[Al(sal)]^+$
a)	0,02	0,06	–
b)	0,04	0,04	–
c)	0,03	0,02	–

a) $[[Al(sal)]^+] = 0{,}02$ mol.L^{-1} ; $[Al^{3+}] = 0{,}04$ mol.L^{-1} ;
$[sal^{2-}] = 4{,}0.10^{-15}$ mol.L^{-1}.
b) $[[Al(sal)]^+] = 0{,}04$ mol.L^{-1} ;
$[Al^{3+}] = [sal^{2-}] = 1{,}8.10^{-8}$ mol.L^{-1}.
c) $[[Al(sal)]^+] = 0{,}02$ mol.L^{-1} ; $[sal^{2-}] = 0{,}01$ mol.L^{-1} ;
$[Al^{3+}] = 1{,}6.10^{-14}$ mol.L^{-1}.

7 $Fe^{3+} + S_2O_3^{2-} = [Fe(S_2O_3)]^+$

	Fe^{3+}	$S_2O_3^{2-}$	$[Fe(S_2O_3)]^+$
c. apportées	0,010	0,015	–
c. équilibre	$(0{,}010 - x)$	$(0{,}015 - x)$	x

À l'aide de β : $x = [[Fe(S_2O_3)]^+] = 5{,}5.10^{-3}$ mol.L^{-1}.
$[Fe^{3+}] = 4{,}5.10^{-3}$ mol.L^{-1} ; $[S_2O_3^{2-}] = 9{,}5.10^{-3}$ mol.L^{-1}.

8 **1)** $Fe^{3+} + ClO_4^- = [Fe(ClO_4)]^{2+}$

Réaction non quantitative : $K^0 = \beta = \dfrac{x}{(c_1 - x)(c_2 - x)}$, avec $c_i = n_i/V$.

solution	$x = [Fe(ClO_4)]^{2+}$ (mol.L^{-1})	$[Fe^{3+}]$ (mol.L^{-1})	$[ClO_4^-]$ (mol.L^{-1})
a	$5{,}2.10^{-3}$	$14{,}8.10^{-3}$	$24{,}8.10^{-3}$
b	$3{,}7.10^{-3}$	$16{,}3.10^{-3}$	$16{,}3.10^{-3}$
c	$5{,}2.10^{-3}$	$24{,}8.10^{-3}$	$14{,}8.10^{-3}$

9 **1)** $[Mn(C_2O_4)]$: oxalatomanganèse (II)
$[Mn(C_2O_4)_2]^{2-}$: ion dioxalatomanganate (II)

2)

$[Mn(C_2O_4)_2]^{2-}$	$[Mn(C_2O_4)]$	Mn^{2+}
1 1,43 2	3 3,82 4	pC_2O_4

3) a) $n(Mn^{2+}) = 2n(C_2O_4^{2-})$, on peut faire l'hypothèse qu'il ne se forme que $[Mn(C_2O_4)]$, d'où :
$[[Mn(C_2O_4)]] = 2{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1} ;
$[Mn^{2+}] = 2{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1} ;
$[C_2O_4^{2-}] = 1/\beta_1 = 1{,}5.10^{-4}$ mol.L^{-1} ;
$pC_2O_4 = \log \beta_1$: hypothèse correcte.

b) $n_0(C_2O_4^{2-}) = 4\,n_0(Mn^{2+})$, le bilan des deux premières réactions est donc :

$Mn^{2+} + 2\,C_2O_4^{2-} = [Mn(C_2O_4)_2]^{2-}$

	Mn^{2+}	$C_2O_4^{2-}$	$[Mn(C_2O_4)_2]^{2-}$
c. apportées (mol.L^{-1})	0,02	0,08	–
c. après R.P.	ε	0,04	0,02

La 2e réaction est la dissociation de ce complexe :
$$[Mn(C_2O_4)_2]^{2-} = [Mn(C_2O_4)] + C_2O_4^{2-} \quad K^0$$

	$[Mn(C_2O_4)_2]^{2-}$	$[Mn(C_2O_4)]$	$C_2O_4^{2-}$
c. après 1re réaction	0,02	–	0,04
c. après 2e réaction	$(0{,}02 - x)$	x	$(0{,}04 + x)$

À l'aide de $K^0 = \beta_1/\beta_2 = 3{,}7.10^{-2}$, $x = 8{,}7.10^{-3}$ mol.L^{-1} ;
d'où $[C_2O_4^{2-}] = 48{,}7.10^{-3}$ mol.L^{-1} ($pC_2O_4 = 1{,}31$) ;
$[[Mn(C_2O_4)]] = 8{,}7.10^{-3}$ mol.L^{-1} ;
$[[Mn(C_2O_4)_2]^{2-}] = 11{,}3.10^{-3}$ mol.L^{-1}.
À l'aide de β_1 ou β_2, $[Mn^{2+}] = 2{,}7.10^{-5}$ mol.L^{-1}.

10 **1)** ① : pNH_3 ; ② % Cu^+ ; ③ % $[Cu(NH_3)]^+$; ④ % $[Cu(NH_3)_2]^+$.

2) • Lorsque ② ∩ ③ : $\log K_{f_1} = pNH_3 = 5{,}8$.
• Lorsque ③ ∩ ④ : $\log K_{f_2} = pNH_3 = 5{,}0$.

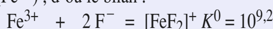
3)

	solution a		solution b	
	pNH_3 ou %	$c\,(mol.L^{-1})$	pNH_3 ou %	$c\,(mol.L^{-1})$
NH_3	5,5	$3,2.10^{-6}$	4,35	$4,5.10^{-5}$
Cu^+	28 %	$1,2.10^{-2}$	1 %	$3,8.10^{-4}$
$[Cu(NH_3)]^+$	54 %	$2,3.10^{-2}$	19 %	$7,3.10^{-3}$
$[Cu(NH_3)_2]^+$	18 %	$7,8.10^{-3}$	80 %	$3,1.10^{-2}$

11 1) ① % F^- ; ② % $[FeF_2]^+$; ③ % $[FeF]^{2+}$; ④ % Fe^{3+} .

2) • Lorsque ④ ∩ ③, $\log K_{f_1} = pF = 5,6$.
• Lorsque ③ ∩ ②, $\log K_{f_2} = pF = 3,6$.

3) $n_0(Fe^{3+}) = 1,0.10^{-4}$ mol ; $n_0(F^-) = 3,0.10^{-4}$ mol .
$n_0(F^-) = 3\,n_0(Fe^{3+})$, d'où le bilan :

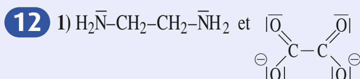


$Fe^{3+} + 2\,F^- = [FeF_2]^+ \quad K^0 = 10^{9,2}$

c. apportées $9,1.10^{-3}$ $27,3.10^{-3}$ – $(mol.L^{-1})$
c. 1re R.P. ε $9,1.10^{-3}$ $9,1.10^{-3}$

$[F^-] = 9,1.10^{-3}\ mol.L^{-1}$, d'où $pF = 2,04$. Sur le graphe, on constate que $[[FeF]^{2+}] << [[FeF_2]^+]$, d'où :
$[[FeF_2]^+] = 9,1.10^{-3}\ mol.L^{-1}$; $[F^-] = 9,1.10^{-3}\ mol.L^{-1}$.
À l'aide de K_{f_2} , $[[FeF]^{2+}] = 2,5.10^{-4}\ mol.L^{-1}$ et à l'aide de K_{f_1} , $[Fe^{3+}] = 6,9.10^{-8}\ mol.L^{-1}$.

12 1) $H_2\bar{N}–CH_2–CH_2–\bar{N}H_2$ et

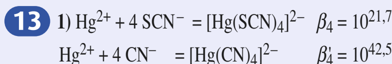


sont des ligands bidendates ; les complexes sont donc hexacoordinés.

2) Structure octaédrique (*cf. doc.* 2 : $[Ni\,(en)_3]^{2+}$; ils sont chiraux (les construire pour le vérifier).

3) a) $[Co(en)_3]^{2+} + 3\,C_2O_4^{2-} = [Co(C_2O_4)_3]^{4-} + 3\,en$
b) Constante $K^0 = \beta_3/\beta'_3 = 2,0.10^5$; elle est quantitative.
c) Initialement : $n_1 = n\,(C_2O_4^{2-}) = 1,0.10^{-2}$ mol ;
$n_2 = n\,([Co(en)_3]^{2+}) = 2,0.10^{-3}$ mol.
$n_1 > 3\,n_2$; le complexe $[Co(en)_3{}^{2+}]$ est totalement transformé.
$[[Co(C_2O_4)_3]^{4-}] = 2,0.10^{-2}\ mol.L^{-1}$;
$[en] = 6,0.10^{-2}\ mol.L^{-1}$; $[C_2O_4^{2-}] = 4,0.10^{-2}\ mol.L^{-1}$;
$[[Co(en)_3]^{2+}] = 3,4.10^{-7}\ mol.L^{-1}$.

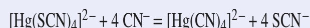
13 1) $Hg^{2+} + 4\,SCN^- = [Hg(SCN)_4]^{2-} \quad \beta_4 = 10^{21,7}$



$Hg^{2+} + 4\,CN^- = [Hg(CN)_4]^{2-} \quad \beta'_4 = 10^{42,5}$

2) $Hg^{2+} + 4\,SCN^- \longrightarrow [Hg(SCN)_4]^{2-}$
c. apportées $5,0.10^{-3}$ $2,5.10^{-2}$ –
c. équilibre ε 5.10^{-3} 5.10^{-3}
$[SCN^-] = 5,0.10^{-3}\ mol.L^{-1}$;
$[[Hg(SCN)_4]^{2-}] = 5,0.10^{-3}\ mol.L^{-1}$;
$[Hg^{2+}] = 1,6.10^{-15}\ mol.L^{-1}$.

3) $[Hg(SCN)_4]^{2-} + 4\,CN^- = [Hg(CN)_4]^{2-} + 4\,SCN^-$
$K = \dfrac{\beta'_4}{\beta_4} = 6,3.10^{20}$: quantitative.



$[Hg(SCN)_4]^{2-} + 4\,CN^- = [Hg(CN)_4]^{2-} + 4\,SCN^-$
c. apportées $2,5.10^{-3}$ $2,5.10^{-2}$ – $2,5.10^{-3}$ $(mol.L^{-1})$
c. équilibre ε $1,5.10^{-2}$ $2,5.10^{-3}$ $1,25.10^{-2}$
d'où $[[Hg(CN)_4]^{2-}] = 2,5.10^{-3}\ mol.L^{-1}$;
$[SCN^-] = 1,25.10^{-2}\ mol.L^{-1}$;
$[CN^-] = 1,5.10^{-2}\ mol.L^{-1}$; $[[Hg(SCN)_4]^{2-}] \approx 0$ $(\varepsilon = 1,9.10^{-24}\ mol.L^{-1})$

14 1) $[CaY]^{2-}$ étant plus stable que $[BaY]^{2-}$, $[CaY]^{2-}$ apparaît pour les plus fortes valeurs de pY, d'où :
① : % $[BaY]^{2-}$; ② : % Ba^{2+} ; ③ : % Ca^{2+} ;
④ : % $[CaY]^{2-}$

2) $\log K_f([CaY]^{2-}) = 10,7$; $\log K_f([BaY]^{2-}) = 7,8$.
3) • Pour $pY = 7$: $[BaY]^{2-}$ et $[CaY]^{2-}$;
• pour $pY = 10$: Ba^{2+} et $[CaY]^{2-}$.
4. a) Ca^{2+}
b) Oui, car lorsque % $[CaY]^{2-} = 95$ %, % $[BaY]^{2-} = 5$ %.
5) $BaY^{2-} + Ca^{2+} = Ba^{2+} + CaY^{2-} \quad K^0 = 7,9.10^2$
d'où $[Ba^{2+}] = [[CaY]^{2-}] = 1,0.10^{-2}\ mol.L^{-1}$ et $[Ca^{2+}] = 5,0.10^{-3}\ mol.L^{-1}$; $[[BaY]^{2-}] = 2,5.10^{-5}\ mol.L^{-1}$.

15 1) R.P. : $Fe^{3+} + CH_3COO^- = [Fe(CH_3COO)]^{2+}$
c. apportées 0,05 0,05 –
c. après R.P. $(0,05 – x)$ $(0,05 – x)$ x
Avec β, $x = [[Fe(CH_3COO)]^{2+}] = 44,7.10^{-3}\ mol.L^{-1}$;
$[Fe^{3+}] = [CH_3COO^-] = 5,3.10^{-3}\ mol.L^{-1}$.
2) a) $CH_3COO^- + H_3O^+ = CH_3COOH + H_2O$
L'équilibre de complexation est déplacé dans le sens ②.
b) 1 % complexé, d'où $[[Fe(CH_3COO)]^{2+}] = 5,0.10^{-4}\ mol.L^{-1}$;
$[Fe^{3+}] = 4,95.10^{-2}\ mol.L^{-1}$.
À l'aide de β : $[CH_3COO^-] = 6,4.10^{-6}\ mol.L^{-1}$.
$[CH_3COOH] = [CH_3COO^-]_0 – [[Fe(CH_3COO)]^{2+}] – [CH_3COO^-] = 4,95.10^{-2}\ mol.L^{-1}$,
d'où $pH = 4,8 + \log B/A = 0,91$ et $[H_3O^+] = 0,123\ mol.L^{-1}$.
$n_{int}\,(HCl) = n(h) + n(CH_3COOH) = (h + [CH_3COOH]).V = 1,72.10^{-2}$ mol .

16 1) $Zn^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons [ZnY]^{2-} \quad K^0 = 1/K_D = 2,0.10^{16}$.

2) $V_e = 20$ mL .
3) • $V < V_e$: $[[ZnY]^{2-}] = \dfrac{0,05\,.\,V}{100 + V}$; $[Zn^{2+}] = \dfrac{1 – 0,05\,.\,V}{100 + V}$;

$[Y^{4-}] = K_D.\dfrac{V}{V_e – V}$; $pY = pK_D + \log\dfrac{V}{V_e – V}$.

• $V > V_e$; à pH = 10,3 , $[HY^{3-}] = [Y^{4-}]$, donc :

$[Y^{4-}] = \dfrac{0,05\,(V – V_e)}{2(100 + V)}$ et $pY = 1,6 – \log\dfrac{V – V_e}{100 + V}$.

• $V = V_E$, équilibre $[ZnY]^{2-} = Zn^{2+} + Y^{4-} \quad K_d$
puis $Y^{4-} + H_2O = HY^{3-} + OH^-$
$[Y^{4-}] = [HY^{3-}]$ à pH = 10,3 , d'où $[Y^{4-}] = \dfrac{[Zn^{2+}]}{2}$

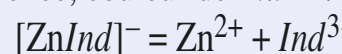
d'où $[Y^{4-}] = \left(\dfrac{[[ZnY]^{2-}]}{2\,K_f}\right)^{1/2} = 4,5.10^{-10}\ mol.L^{-1}$;

pY = 9,34 .

4)

V/V_E	0,5	0,99	1,01	2
pY	16,3	14,3	4,4	2,4

5) Avant l'équivalence, couleur de $[ZnInd]^-$: rose.
Après l'équivalence, couleur de Ind^{3-} : bleu.



$[ZnInd]^- = Zn^{2+} + Ind^{3-}$

$pK_D = pZn = – \log([Zn^{2+}]) = – \log(2.[Y^{4-}]) \approx 9$.

17 1)

$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$[Cu(NH_3)_3]^{2+}$	$[Cu(NH_3)_2]^{2+}$	$[Cu(NH_3)]^{2+}$	Cu^{2+}
2	3	4		pNH_3

2) $n(NH_3)_0 = 6,0.10^{-3}$ mol ; $n_0(Cu^{2+}) = 1,0.10^{-3}$ mol .
$n(NH_3)_0 = 6\,n(Cu^{2+})_0$; il se forme $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.
3) $[[Cu(NH_3)_4]^{2+}] = 5,0.10^{-2}\ mol.L^{-1}$;
$[NH_3] = 0,10\ mol.L^{-1}$.
À l'aide de β_4 : $[Cu^{2+}] = 1,3.10^{-10}\ mol.L^{-1}$.

4) $NH_3 + H_2O = NH_4^+ + OH^-$, base faible peu protonée : $pOH = 1/2\,(pK_B + pc)$, d'où pH = 11,1.

18 1) $[NH_3] = [NH_4^+]$; $pH = pK_A = 9,2$.

2) 1re R.P. : $Ag^+ + NH_3 = [Ag(NH_3)]^+ \quad \beta_1$
c. apportées 0,4 0,001 –
c. 1re R.P. 0,399 ε 0,001
La 2e R.P. faisant intervenir des complexes est :
$Ag^+ + NH_4^+ + H_2O = [Ag(NH_3)]^+ + H_3O^+$
de constante $K^0 = K_A.\beta_1 = 1,3.10^{-6}$, elle ne modifie pas le bilan, d'où :
$[[Ag(NH_3)]^+] = 1,0.10^{-3}\ mol.L^{-1}$; $[Ag^+] \approx 0,4\ mol.L^{-1}$;
$[NH_4^+] = 1,0.10^{-3}\ mol.L^{-1}$; $[NH_3] = 1,3.10^{-6}\ mol.L^{-1}$;
$[[Ag(NH_3)_2]^+] = 1,1.10^{-5}\ mol.L^{-1}$; pH = 6,3.

19 1) Vu les quantités respectives :
R.P. bilan : $Hg^{2+} + 3\,NH_3 = [Hg(NH_3)_3]^{2+} \quad \beta_3$
d'où $[[Hg(NH_3)_3]^{2+}] = 1,0.10^{-2}\ mol.L^{-1}$;
$[NH_3] = 0,97\ mol.L^{-1}$; $pH = 14 – 1/2\,(pK_B + pc) = 11,60$;
$[Hg^{2+}] = 1,1.10^{-22}\ mol.L^{-1}$;
avec β_2 : $[[Hg(NH_3)_2]^{2+}] \approx 1,0.10^{-4}\ mol.L^{-1}$.

2) a) $[Hg(NH_3)_3]^{2+} + H_3O^+ = [Hg(NH_3)_2]^{2+} + NH_4^+ + H_2O$

b) $\beta_2/\beta_3 = \dfrac{[[Hg(NH_3)_2]^{2+}].[NH_3]}{[[Hg(NH_3)_3]^{2+}]} = \dfrac{[\mathbb{C}_2].[NH_3]}{[\mathbb{C}_3]}$

or $[\mathbb{C}_2] = [\mathbb{C}_3] = 5.10^{-3}\ mol.L^{-1}$.
À l'équilibre, $[NH_3] = \beta_2/\beta_3 = 1,0.10^{-2}\ mol.L^{-1}$;
$[NH_4^+] = [NH_3]_0 – [NH_3] – 2[\mathbb{C}_2] – 3\,[\mathbb{C}_3] = 0,965\ mol.L^{-1}$;
d'où pH = 7,2 .
$n(HCl) = n\,(Cl^-)$, soit avec l'équation d'électroneutralité :
$[Cl^-] \approx [NH_4^+] + h + 2\,[\mathbb{C}_2] + 2\,[\mathbb{C}_3] – [NO_3^-] – [OH^-] \approx [NH_4^+]$
$[Cl^-] \approx 0,965\ mol.L^{-1}$; $n = 0,965$ mol.

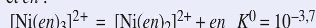
20 1) *en* est bidentate grâce aux deux atomes d'azote.
Cf. doc. 2 ; il est chiral.

2)

$[Ni(en)_3]^{2+}$	$[Ni(en)_2]^{2+}$	$[Ni(en)]^{2+}$	Ni^{2+}
2 3 3,7 4	5 5,3 6	7 7,5 8	9 p(*en*)

3) • $n_0\,(Ni^{2+}) = 2,0.10^{-3}$ mol ; $n_0(en) = 1,0.10^{-3}$ mol.
Il se forme $[Ni(en)]^{2+}$ par une réaction quantitative d'où :
$[[Ni(en)]^{2+}] = [Ni^{2+}] = 2,5.10^{-2}\ mol.L^{-1}$;
$[en] = 1/\beta_1 = 3,2.10^{-8}\ mol.L^{-1}$.
p(*en*) = 7,5 (hypothèse correcte).

4) $n_0(Ni^{2+}) = 2,0.10^{-3}$ mol ; $n_0(en) = 6.10^{-3}\ mol.L^{-1}$.
Il se forme $2,0.10^{-3}$ mol de $[Ni(en)_3]^{2+}$ qui se dissocie en $[Ni(en)_2]^{2+}$ et *en* :



$[Ni(en)_3]^{2+} = [Ni(en)_2]^{2+} + en \quad K^0 = 10^{-3,7}$

c. apportées 0,04 – –
c. équilibre $0,04 – x$ x x
À l'aide de K^0 : $x = [[Ni(en)_2]^{2+}] = [en] = 2,7.10^{-3}\ mol.L^{-1}$ et $[[Ni(en)_3]^{2+}] = 37,3.10^{-3}\ mol.L^{-1}$; p(*en*) = 2,6.

21 1) $Hg^{2+} + 2\,Cl^- = [HgCl_2] \quad K^0 = 1/K_D = 1,6.10^{13}$
réaction quantitative

2) $V_{éq} = 10,0$ mL . 3) $0 < V < V_{éq}$ (V en mL) :

$[Cl^-] = \dfrac{1 – 0,1\,.\,V}{20 + V}$; $[[HgCl_2]] = \dfrac{0,05\,V}{20 + V}$;

$[Hg^{2+}] = \dfrac{K_D.0,05\,.\,V\,(20 + V)}{(1 – 0,1\,.\,V)^2}$;

$V = V_{éq}$: $[[HgCl_2]] = 1,67.10^{-2}\ mol.L^{-1}$;

$[Hg^{2+}] = 1/2\,[Cl^-] = \left(\dfrac{K_D[HgCl_2]}{4}\right)^{1/3} = 6,3.10^{-6}\ mol.L^{-1}$.

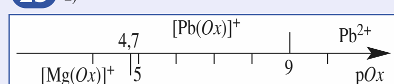
• $V > V_{éq}$ (V en mL) :
$[[HgCl_2]] = \dfrac{1}{20+V}$; $[Hg^{2+}] = \dfrac{0{,}05(V-10)}{20+V}$.

4)

V	1,0	5,0	9,0	9,5	10,0	10,5	12,0	15,0	20,0
pHg	13,1	11,8	10,1	9,5	5,2	3,1	2,5	2,2	1,9

22 1) $V_{E_1} = 10{,}0$ mL ; $V_{E_2} = 20{,}0$ mL.
2) a) $Ag^+ + S_2O_3^{2-} = [Ag(S_2O_3)]^-$ $\beta_1 = K_{f_1}$
b) $[Ag(S_2O_3)]^- + S_2O_3^{2-} = [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ K_{f_2}
3) • $V = 0$, pL non défini.
• $V = V_{E_1}$, R.P. : dismutation de $[Ag(S_2O_3)]^-$
$2[Ag(S_2O_3)]^- = Ag^+ + [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$
d'où $K_{f_1}.K_{f_2} = 1/[S_2O_3^{2-}]^2$, soit :
pL = 1/2 log $(K_{f_1}.K_{f_2})$ = 1/2 log β_2 = 6,75.
• $V = V_{E_2}$, R.P. : dissociation de $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$, d'où $[S_2O_3^{2-}] = ([[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}]/K_{f_2})^{1/2} = 5{,}8.10^{-4}$ mol.L^{-1} ; pL = 3,24.
4) a) • $0 < V < V_{E_1}$; les complexes sont notés $\mathbb{C}_1$ et $\mathbb{C}_2$.
$[\mathbb{C}_1] = \dfrac{0{,}05.V}{10+V}$; $[Ag^+] = \dfrac{0{,}05(10-V)}{10+V}$.
$[L] = \dfrac{K_{D_1}.V}{(10-V)}$; pL = pK_{D_1} + log $\left(\dfrac{10-V}{V}\right)$.
• $V_{E_1} < V < V_{E_2}$
$[\mathbb{C}_2] = \dfrac{0{,}05(V-10)}{10+V}$; $[\mathbb{C}_1] = \dfrac{0{,}05(20-V)}{10+V}$;
$[L] = \dfrac{K_{D_2}(V-10)}{(20-V)}$; pL = pK_{D_2} + log $\left(\dfrac{20-V}{V-10}\right)$.
• $V > V_{E_2}$
$[L] = \dfrac{0{,}05(V-20)}{10+V}$; pL = 1,3 + log $\left(\dfrac{10+V}{V-20}\right)$.
Le graphe p$L = f$(V) présente deux sauts de pL.

23 1)



2) $[Pb(Ox)]^+$ se forme en premier puis $[Mg(Ox)]^+$ apparaît, vu le Δlog β, les formations sont séparées.
3) $V_{E_1} = 8{,}0$ mL ; $V_{E_2} = 13{,}0$ mL.
4) • $0 < V < V_{E_1}$ (V en mL)
$[[Pb(Ox)]^+] = \dfrac{0{,}1\,V}{10+V}$; $[Pb^{2+}] = \dfrac{0{,}1\,(V_{E_1}-V)}{10+V}$;
$[Ox^-] = \dfrac{V}{(V_{E_1}-V).\beta}$; pOx = log β + log $\dfrac{(V_{E_1}-V)}{V}$.
• $V_{E_1} < V < V_{E_2}$
$[[Mg(Ox)]^+] = \dfrac{0{,}1\,(V-V_{E_1})}{10+V}$; $[Mg^{2+}] = \dfrac{0{,}1\,(V_{E_2}-V)}{10+V}$;
$[Ox^-] = \dfrac{(V-V_{E_1})}{(V_{E_2}-V).\beta'}$; pOx = log β' + log $\dfrac{(V_{E_2}-V)}{(V-V_{E_1})}$.
• $V > V_{E_1}$: $[Ox^-] = \dfrac{0{,}1\,(V-V_{E_2})}{(10+V)}$,
d'où pOx = 1 + log $\dfrac{10+V}{(V-V_{E_2})}$.
5) • $V = V_{E_1}$
R.P. : $[Pb(Ox)]^+ + Mg^{2+} = Pb^{2+} + [Mg(Ox)]^+$
de constante $K^0 = \dfrac{\beta'}{\beta} = 5{,}0.10^{-5}$, d'où :

$[[Pb(Ox)]^+] = 4{,}4.10^{-2}$ mol.L^{-1} ;
$[Mg^{2+}] = 2{,}8.10^{-2}$ mol.L^{-1} ;
$[Pb^{2+}] = [[Mg(Ox)]^+] = 2{,}5.10^{-4}$ mol.L^{-1}.
À l'aide de β_1, par exemple : $[Ox^-] = 1{,}8.10^{-7}$ mol.L^{-1} et pOx = 6,75.
• $V = V_{E_2}$ R.P. : $[Mg(Ox)]^+ = Mg^{2+} + Ox^-$ $1/\beta'$
$[Ox^-] = ([[Mg(Ox)]^+]/\beta')^{1/2} = 6{,}6.10^{-4}$ mol.L^{-1} et pOx = 3,2 ; p$L = f(V)$ présente deux sauts de pL.

Chapitre 18

1 1) a) $AgCl(s) = Ag^+ + Cl^-$
$PbI_2(s) = Pb^{2+} + 2I^-$
$Ca_3(PO_4)_2(s) = 3\,Ca^{2+} + 2\,PO_4^{3-}$
$Ce_3(AsO_4)_4(s) = 3\,Ce^{4+} + 4\,AsO_4^{3-}$
b) $K_s = [Ag^+].[Cl^-]$
$K_s = [Pb^{2+}].[I^-]^2$
$K_s = [Ca^{2+}]^3.[PO_4^{3-}]^2$
$K_s = [Ce^{4+}]^3.[AsO_4^{3-}]^4$
2) a) $3\,Zn^{2+} + 2\,PO_4^{3-} = Zn_3(PO_4)_2(s)$
$Zn^{2+} + S^{2-} = ZnS(s)$
$3\,Ag^+ + PO_4^{3-} = Ag_3PO_4(s)$
$2\,Ag^+ + S^{2-} = Ag_2S(s)$
$3\,Ce^{4+} + 4\,PO_4^{3-} = Ce_3(PO_4)_4(s)$
$Ce^{4+} + 2\,S^{2-} = CeS_2(s)$
$K_s = [Zn^{2+}]^3.[PO_4^{3-}]^2$
$K_s = [Zn^{2+}].[S^{2-}]$
$K_s = [Ag^+]^3.[PO_4^{3-}]$
$K_s = [Ag^+]^2.[S^{2-}]$
$K_s = [Ce^{4+}]^3.[PO_4^{3-}]^4$
$K_s = [Ce^{4+}].[S^{2-}]^2$

2 1) $AgIO_3$: $K_s = s_0^2$; BiI_3 : $K_s = 27\,s_0^4$.
Hg_2Cl_2 ($Hg_2^{2+} + 2\,Cl^-$) : $K_s = 4\,s_0^3$.

3 $s_0(AgCl) = \sqrt{K_s} = 1{,}4.10^{-5}$ mol.L^{-1} ;
$s_0(Ag_2CrO_4) = (K_s/4)^{1/3} = 7{,}3.10^{-5}$ mol.L^{-1} ;
$s_0(Ag_3PO_4) = (K_s/27)^{1/4} = 4{,}6.10^{-6}$ mol.L^{-1}.

4 a) $K_s = [Zn^{2+}].[CO_3^{2-}] = s^2$; $s = 3{,}98.10^{-6}$ mol.L^{-1} ;
b) $K_s = [Zn^{2+}].[CN^-]^2 = 4s^3$; $s = 3{,}97.10^{-5}$ mol.L^{-1} ;
c) $K_s = [Zn^{2+}]^3.[PO_4^{3-}]^2 = 108.s^5$; $s = 1{,}56.10^{-7}$ mol.L^{-1}.

5 1) $s = t\,/\,M = 3{,}71.10^{-3}$ mol.L^{-1} ;
$K_s = 108\,s^5 = 7{,}64.10^{-11}$;
pK_s = 10,1.
2) $[Cu^{2+}]_a = 3{,}2.10^{-3}$ mol.L^{-1} ;
$[AsO_4^{3-}]_a = 1{,}6.10^{-2}$ mol.L^{-1} ;
$Q_a = 8{,}4.10^{-12} < K_s$: pas de précipitation.
$[Cu^{2+}]_{a'} = 1{,}6.10^{-2}$ mol.L^{-1} ;
$Q_{a'} = 1{,}0.10^{-9} > K_s$: précipitation.

6 1) $Cu(OH)_2 = Cu^{2+} + 2\,OH^-$
a) $[Cu^{2+}] = s = 1{,}0.10^{-7}$ mol.L^{-1}
Pour le calcul du pH, il faut tenir compte de l'autoprotolyse de l'eau : $2s + h = \dfrac{K_e}{h}$, d'où pH = 7,4.
b) $K_s = [Cu^{2+}]\,[OH^-]^2 = 5{,}8.10^{-21}$; pK_s = 20,2.
2) a) Dilution négligée : $[OH^-] = (K_s/Cu^{2+})^{1/2}$; pH = 4,9.
b) $C_bV_b = n_0(H_3O^+) - n_f(H_3O^+)$, d'où $V_b = 0{,}25$ mL.
c) $[OH^-] = (K_s/[Cu^{2+}])^{1/2} = 7{,}6.10^{-8}$ mol.L^{-1} ; pH = 6,9 ; $C_bV'_b = n_0(H_3O^+) - n_f(H_3O^+) + 2\,n(Cu(OH)_2)$, d'où $V'_b = 0{,}30$ mL.

7 a) $s_0 = 1{,}3.10^{-5}$ mol.L^{-1} ;
b) $s_1 = 9{,}0.10^{-5}$ mol.L^{-1} ; c) $s_2 = 3{,}6.10^{-10}$ mol.L^{-1}.

8 1) $Pb^{2+} + 2\,I^- = PbI_2(s)$
$Pb^{2+} + S^{2-} = PbS(s)$
$3\,Pb^{2+} + 2\,PO_4^{3-} = Pb_3(PO_4)_2(s)$
2) $Ks = [Pb^{2+}].[I^-]^2$
$Ks = [Pb^{2+}].[S^{2-}]$
$Ks = [Pb^{2+}]^3.[PO_4^{3-}]^2$
3) $[I^-] = 1{,}41.10^{-4}$ mol.L^{-1} ; pI = 3,85
$[S^{2-}] = 5{,}0.10^{-26}$ mol.L^{-1} ; pS = 25,3
$[PO_4^{3-}] = 7{,}97.10^{-20}$ mol.L^{-1} ; pPO$_4$ = 19,1

précipité de PbI_2 | pas de précipité de PbI_2 — 3,85 — pI
précipité de PbS | pas de précipité de PbS — 25,3 — pS
précipité de $Pb_3(PO_4)_2$ | pas de précipité de $Pb_3(PO_4)_2$ — 19,1 — pPO$_4$

9 1) HgI_2 est moins soluble que PbI_2.
2) a) ② % Hg^{2+} ; ① % Pb^{2+}.
b) • En B, HgI_2 précipite :
pI = 3,6 ; $[I^-] = 2{,}5.10^{-14}$ mol.L^{-1}.
$K_s(HgI_2) = [Hg^{2+}].[I^-]^2 = 6{,}25.10^{-29}$; pK_s = 28,2.
• En A, PbI_2 précipite : pI = 3,6 ; $[I^-] = 2{,}5.10^{-4}$ mol.L^{-1}.
$K_s(PbI_2) = [Pb^{2+}].[I^-]^2 = 6{,}25.10^{-9}$; pK'_s = 8,2.
c) $PbI_2 + Hg^{2+} \rightleftharpoons HgI_2 + Pb^{2+}$ $K^0 = K'_s/K_s = 10^{20}$

10 1) $s_0 = 1{,}3.10^{-5}$ mol.L^{-1}.
2) $h = 5{,}0.10^{-3}$ mol.L^{-1} ; pH = 2,3.
Tous les ions Ag^+ précipitent : m(AgCl) = 1,7 mg.
3) $AgCl + 2\,NH_3 = [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$
$[Cl^-] = [[Ag(NH_3)_2]^+] = \dfrac{5.10^{-2}}{1+V(NH_3)}$; $[Ag^+] = K_s/[Cl^-]$.
À l'aide de β, $[NH_3] = 0{,}94/(1+V(NH_3))$.
$n_0(NH_3) = n(NH_3) + 2\,n([Ag(NH_3)_2]^+) = 5.V(NH_3)$.
Finalement $V_{NH_3} = 0{,}21$ L.

11 1) $s = [Br^-] = [Ag^+] + [[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}] = [Ag^+] + [\mathbb{C}]$;
$C_0 = [S_2O_3^{2-}] + 2[\mathbb{C}] = 1/2\,[Na^+]$.
2) $[Ag^+] << [\mathbb{C}]$, d'où $s \approx [\mathbb{C}]$; $\beta = \dfrac{s^2}{K_s(C_0-2s)^2}$,
d'où $s = [\mathbb{C}] = 4{,}3.10^{-2}$ mol.L^{-1} ;
$[Ag^+] = 1{,}2.10^{-11}$ mol.L^{-1} ; $[S_2O_3^{2-}] = 1{,}4.10^{-2}$ mol.L^{-1}.

12 1) $[C_2O_4^{2-}] = 1{,}6.10^{-5}$ mol.L^{-1}.
2) a) ion dioxalatocadmiate (II)
$CdC_2O_4 + C_2O_4^{2-} = [Cd(C_2O_4)_2]^{2-}$ K^0
b) $s = [Cd^{2+}] + [[Cd(C_2O_4)_2]^{2-}]$
$s = \dfrac{K_s}{[C_2O_4^{2-}]} + K^0.[C_2O_4^{2-}]$ ($C_2O_4^{2-}$: Ox)
c) • Pour pOx < 0,5 : tout est complexé.
• Pour pOx > 4,8 : pas de précipité.
• Pour pOx = 2,65 : s est minimum.
• Pour 0,5 < pOx < 2,15 : log s = – 2,5 – pOx.
• Pour 3,15 < pOx < 4,8 : log s = 7,8 + pOx.
3) $s_{min} = 1{,}4.10^{-5}$ mol.L^{-1} : 98,6 % des ions Cd^{2+} sont dans le précipité.

13 1) $AgNO_2 = Ag^+ + NO_2^-$

a) $s = \sqrt{K_s} = 2{,}7.10^{-2}$ mol.L^{-1}.

b) NO_2^- est une base très faible ($pK_B = 10{,}7$), sa réaction avec l'eau est très limitée $[HNO_2] << [NO_2^-]$ donc le calcul du **a)** est correct.

2) $K_s = s'(s' + c)$, d'où $s' = 5{,}7.10^{-3}$ mol.L^{-1}.

14 1) $AgCH_3COO(s) = Ag^+ + CH_3COO^-$

CH_3COO^- base faible, $[CH_3COOH] << [CH_3COO^-]$, d'où $s = [Ag^+] \approx [CH_3COO^-] \approx \sqrt{K_s} = 5{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1}.

pH = 14 – 1/2 ($pK_B + ps$) ≈ 8,7.

2) $K_s = s'(s' + c)$; $s' = 2{,}5.10^{-3}$ mol.L^{-1}.

$m(AgCH_3COO) = V(s - s').M \approx 0{,}80$ g.

15 $s = [Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] + [HSO_4^-] = [SO_4^{2-}]\left(1 + \dfrac{h}{K_1}\right)$,

d'où $s^2 = K_s(1 + h/K_1)$.

a) $s = \sqrt{K_s} = 1{,}0.10^{-5}$ mol.L^{-1} (SO_4^{2-} base très faible).

b) $h = 1$ mol.L^{-1} ; $s = 1{,}0.10^{-4}$ mol.L^{-1}.

c) $h = 1{,}0.10^{-14}$ mol.L^{-1} ; $s = \sqrt{K_s} \approx 1{,}0.10^{-5}$ mol.L^{-1}.

d) $h = \sqrt{K_2.c} = 4{,}0.10^{-3}$ mol.L^{-1} ; $s \approx 1{,}2.10^{-5}$ mol.L^{-1}.

s croît lorsque le pH diminue.

16 1) $CaF_2 = Ca^{2+} + 2\,F^-$; $F^- + H_2O = HF + OH^-$

$s = [Ca^{2+}] = \dfrac{[HF] + [F^-]}{2}$, soit $s = \left(\dfrac{K_s}{4}(1 + h/K_A)^2\right)^{1/3}$.

2) $K_s = \dfrac{4\,s^3 K_A^2}{(h + K_A)^2}$; avec les données : $K_s = 3{,}2.10^{-11}$.

$K_A = 5{,}7.10^{-4}$; $pK_A = 3{,}25$.

3) • Pour pH < 2,25, $K_A << h$ et log s = – 1,53 – 0,67.pH.
• Pour pH > 4,25, $h << K_A$ et log s = – 3,7.

17 $Zn(OH)_2$ précipite, si pH ⩾ 6,8.

$Zn(OH)_2$ est totalement redissous, si pH ⩾ 13,5.

Si pH ⩽ 6,8, $[Zn^{2+}] = 1{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1}.

Si pH ⩾ 13,5, $[[Zn(OH)_4]^{2-}] = 1{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1}.

Si 6,8 ⩽ pH ⩽ 13,5, $s = [Zn^{2+}] + [[Zn(OH)_4]^{2-}]$.

Soit $s = 10^{11{,}6}\,h^2 + \dfrac{10^{-29}}{h^2}$.

s_{min} pour pH = 10,15 et log s_{min} = – 8,4.

18 1) $s = [Mg^{2+}] = K_s/[OH^-]^2$,

d'où log s = 17 – 2 pH ; $s(8) = 10$ mol.L^{-1} ; $s(11) = 1{,}0.10^{-5}$ mol.L^{-1}.

2) pH = 8,85.

3) R.P. : $Mg^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O = Mg(OH)_2 + 2\,NH_4^+$

$K = 10^{1{,}4}$

$[NH_4^+] + [NH_3] = (1 + n_0(NH_3))/V$, d'où :

$[NH_4^+] = \dfrac{1 + n_0(NH_3)}{1 + K_A/h}$; d'autre part $[NH_4^+] = 1{,}0$ mol.L^{-1}.

d'où $n_0(NH_3) = 0{,}45$ mol.

19 1) $Fe^{3+} + SCN^- = [Fe(SCN)]^{2+}$

$\beta = \dfrac{x}{(0{,}001 - x)(0{,}1 - x)} \approx \dfrac{10x}{(0{,}001 - x)}$, d'où :

$x = [[Fe(SCN)]^{2+}] = 9{,}1.10^{-4}$ mol.L^{-1}, solution colorée.

2) $Fe(OH)_3$ se forme ; $[[Fe(SCN)]^{2+}] \approx 10^{-5{,}5}$ mol.L^{-1} ; $[SCN^-] = 0{,}10$ mol.L^{-1} ; $[Fe^{3+}] = 3{,}2.10^{-7}$ mol.L^{-1}, avec K_s : pH = 4,20.

3) Lorsque la couleur apparaît :

$[[Fe(SCN)]^+] = 10^{-5{,}5}$ mol.L^{-1}

$[Fe^{3+}] \approx 5{,}0.10^{-3}$ mol.L^{-1}, d'où :

$[SCN^-] \approx 6{,}3.10^{-6}$ mol.L^{-1} et $[Ag^+] \approx 1{,}6.10^{-7}$ mol.L^{-1}.

Tout Ag^+ a précipité. $V_e \approx 9{,}5$ mL, l'indicateur est correct (méthode dite de Charpentier-Volhard).

20 1) pH ≈ 3,3.

2) À pH = 6,3, $H_2C_2O_4$ et $HC_2O_4^-$ sont négligeables.

$Al^{3+} + 3\,C_2O_4^{2-} = [Al(Ox)_3]^{3-}$: R.P.

Le bilan donne $[Al^{3+}] = 2{,}9.10^{-14}$ mol.L^{-1}.

$[Al^{3+}]\,[OH^-]^3 < K_s$: pas de précipité.

• Précipité pour $[OH^-] = 3{,}3.10^{-7}$ mol.L^{-1} ; pH = 7,5.

3) Séparation des ions Al^{3+} d'un mélange.

21 1) Précipité si $[M^{2+}]\,[S^{2-}] \geqslant K_s$; solution saturée d'où *cf.* cours §. 3.2., précipité.

• Si $K_s \leqslant 10^{-15}$; CdS et CuS précipitent.

2) Pour CdS et CuS : $M^{2+} + H_2S + 2\,H_2O = MS + 2\,H_3O^+$

$n(H_3O^+) = 2\,(n(Cd^{2+}) + n(Cu^{2+}))$

$[H_3O^+] = 4{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1} ; pH = 1,4.

22 99 % de $BaCrO_4$: $[Ba^{2+}] = 1{,}0.10^{-4}$ mol.L^{-1}

et $[CrO_4^{2-}] = 2{,}0.10^{-6}$ mol.L^{-1}.

$[CrO_4^{2-}]_0 = [CrO_4^{2-}] + [HCrO_4^-] + \dfrac{nBaCrO_4}{V}$,

d'où $[HCrO_4^-]_{lim} = 9{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1} ; pH > 1,75.

1 % $SrCrO_4$: $[Sr^{2+}] = 9{,}9.10^{-3}$ mol.L^{-1}.

$[CrO_4^{2-}] = 4{,}0.10^{-3}$ mol.L^{-1} ;

$[CrO_4^{2-}]_0 = [CrO_4^{2-}] + [HCrO_4^-] + \dfrac{n(BaCrO_4)}{V} + \dfrac{n(SrCrO_4)}{V}$,

d'où $[HCrO_4^-]_{lim} = 8{,}6.10^{-2}$ mol.L^{-1} ; pH < 5,1.

23 1) $s = [Ba^{2+}] = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [CO_2]$,

d'où $s^2 = K_s\,(1 + h/K_2 + h^2/K_1K_2)$.

2)

pH	4	5	6	7	8	9
log s	0,15	– 0,85	– 1,85	– 2,85	– 3,80	– 4,15

3) $s = 1{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1} ; pH = 6,2.

24 1) $(\sigma_{sol} - \sigma_{eau})$ représente la conductivité due aux ions Cd^{2+} et HO^-.

2) $s = (\sigma_{sol} - \sigma_{eau}) / (\lambda^0{}_{Cd2+} + 2.\lambda^0{}_{HO-})$
$= 1{,}1.10^{-5}$ mol.L^{-1} ;

$K_s = 4.s^3 = 5{,}3.10^{-15}$ et $pK_s = 14{,}3$.

3) a) (1) $H_3O^+ + HO^- = 2\,H_2O$ $\quad K = 10^{14}$

(2) $1/2\,Cd^{2+} + HO^- = 1/2\,Cd(OH)_2$ $\quad K' = 10^{7{,}15}$

$K > K'$; de plus (2) n'a lieu que si $Q_2 = K'$ donc si le pH est assez élevé alors que (1) s'effectue sans condition.

b) $V_{E1} = 3{,}5$ mL et $V_{E2} = 8{,}0$ mL.

c) σ décroît de $V = 0$ à V_{E1}, puis décroît très faiblement de V_{E1} à V_{E2} ($2.\lambda^0{}_{Na+} < \lambda^0{}_{Cd^{2+}}$) et croît enfin par excès d'ions Na^+ et HO^-.

25 1) ① pH = $f(V)$: ② % H_3PO_4 ; ③ % $H_2PO_4^-$; ④ % Ag^+ ; ⑤ % HPO_4^{2-} ; ⑥ % PO_4^{3-}.

2) • Sur *AB* : $H_3PO_4 + OH^- = H_2PO_4^- + H_2O$
• Sur *BC* : $H_2PO_4^- + 2\,OH^- + 3\,Ag^+ = Ag_3PO_4 + 2\,H_2O$
• Sur *CD* : $Ag_3PO_4 + 2\,OH^- + H_2O = 3\,AgOH + HPO_4^{2-}$
• Sur *DE* : $HPO_4^{2-} + OH^- = H_2O + PO_4^{3-}$

26 1) ① pH = $f(V)$; ② % Al^{3+} ; ③ % $[Al(OH)_4]^-$.

2) • Sur *AB* : $H_3O^+ + OH^- = 2\,H_2O$ $\quad 1/K_e$
• Sur *BC* : $Al^{3+} + 3\,OH^- = Al(OH)_3$ $\quad 1/K_s$
• Sur *CD* : $Al(OH)_3 + OH^- = [Al(OH)_4]^-$ $\quad K^0$

3) $C_1 = 2{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1} ; $C_2 = 3{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1}.

• Pour $V = 8$ mL, pH = 4 ; $[OH^-] = 1{,}0.10^{-10}$ mol.L^{-1} ;

$[Al^{3+}] = \dfrac{3{,}0.10^{-2}.10.3}{18.9} = 5{,}6.10^{-3}$ mol.L^{-1} ; $pK_s = 32{,}2$.

• Pour $V = 13$ mL, pH = 10,9 ; $[OH^-] = 8.10^{-4}$ mol.L^{-1} ;

$[[Al(OH)_4]^-] = \dfrac{3{,}0.10^{-2}.10.2}{23.3} = 8{,}7.10^{-3}$ mol.L^{-1}.

$K^0 = 10{,}9$; log $\beta([Al(OH)_4]^-) = 33{,}2$.

Chapitre 19

1 1)

espèce	Cl_2	ClO_4^-	Cl^-	HOCl
n.o. (Cl)	0	+ VII	– I	+ I

espèce	ClO_3^-	ClO^-	CH_3Cl
n.o. (Cl)	+ V	+ I	– I

2)

espèce	Mn	MnO_2	MnO_4^{2-}	Mn^{3+}
n.o. (Cl)	0	+ IV	+ VI	+ III

espèce	Mn_2O_3	$Mn(OH)_3$	Mn^{2+}	MnO_4^-
n.o. (Cl)	+ III	+ III	+ II	+ VII

2 n.o.(Cr) = + III dans Cr^{3+} ; + VI dans CrO_4^{2-} et dans $Cr_2O_7^{2-}$

$Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$ couple rédox :

$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6\,e^- = 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$

$Cr_2O_7^{2-} / CrO_4^{2-}$ couple acide-base :

$Cr_2O_7^{2-} + 3\,H_2O = 2\,CrO_4^{2-} + 2\,H_3O^+$

3 1) n.o. (O) = – I dans H_2O_2 ; 0 dans O_2 et – II dans H_2O.

2) Couple H_2O_2 / H_2O : $H_2O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- = 2\,H_2O$ (1)

Couple O_2 / H_2O_2 : $O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- = H_2O_2$ (2)

Couple O_2 / H_2O : $O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- = 2\,H_2O$ (3)

3) a) $2\,H_2O_2 = O_2 + 2\,H_2O$ (4)

b) (4) = ((1) – (2))

c) Dismutation : réaction d'oxydoréduction au cours de laquelle une espèce donne deux nouvelles espèces, le n.o. d'un même élément croissant et décroissant au cours de cette réaction.

4 1) n.o.(H) = – I dans H^- ; 0 dans H_2 et + I dans H_2O.

2) Couple H_2O / H_2 : $2\,H_2O + 2\,e^- = H_2 + 2\,HO^-$ (1)

Couple H_2 / H^- : $H_2 + 2\,e^- = 2\,H^-$ (2)

Couple H_2O / H^- : $2\,H_2O + 4\,e^- = 2\,H^- + 2\,HO^-$ (3)

3) a) $H^- + H_2O = HO^- + H_2$ (4)

b) Réaction acido-basique entre les couple H_2 / H^- et H_2O / HO^-.

c) Réaction d'oxydoréduction correspondant à ((1) – (2))/2.

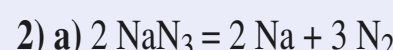
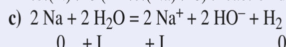
5 1) **a)** $2\,NH_4^+ + 2\,NO_3^- = O_2 + 2\,N_2 + 4\,H_2O$

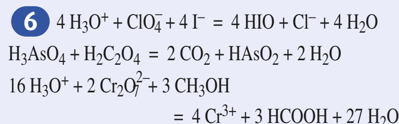
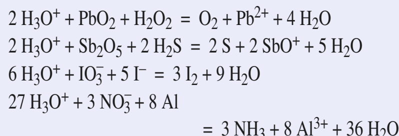
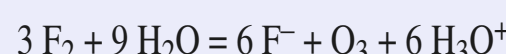
b) Dans NH_4^+, n.o.(N) = – III ;

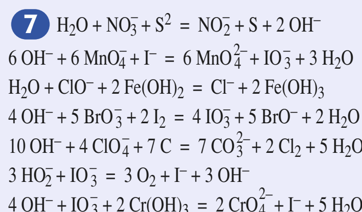
dans NO_3^-, n.o.(N) = + V ; dans N_2, n.o.(N) = 0

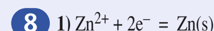
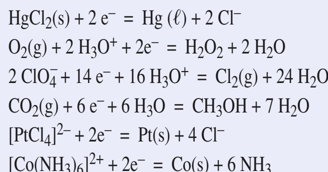
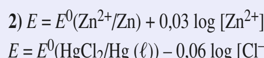
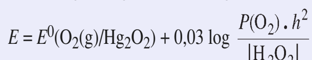
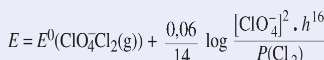
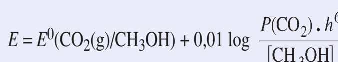
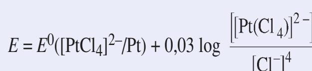
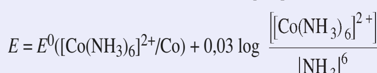
Dans NO_3^-, n.o.(O) = – II ; dans O_2, n.o.(O) = 0

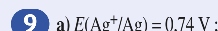
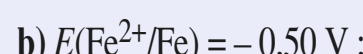
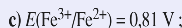
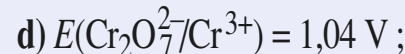
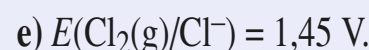
Δ n.o.(N) ≠ 0 (Δ n.o.(O) ≠ 0) : réaction d'oxydoréduction.

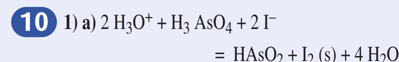

2) a) $2\,NaN_3 = 2\,Na + 3\,N_2$
b) Dans NaN_3, n.o.(Na) = + I, dans Na, n.o.(Na) = 0.
Dans NaN_3, n.o.(N) = 0 et – I, dans N_2, n.o.(N) = 0.
Δ n.o.(N) $\neq 0$ (Δ n.o.(Na) $\neq 0$) : réaction d'oxydoréduction

c) $2\,Na + 2\,H_2O = 2\,Na^+ + 2\,HO^- + H_2$
0 +I +I 0
réaction d'oxydoréduction.

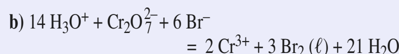
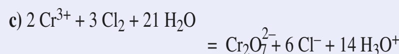
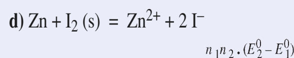
6 
$4\,H_3O^+ + ClO_4^- + 4\,I^- = 4\,HIO + Cl^- + 4\,H_2O$
$H_3AsO_4 + H_2C_2O_4 = 2\,CO_2 + HAsO_2 + 2\,H_2O$
$16\,H_3O^+ + 2\,Cr_2O_7^{2-} + 3\,CH_3OH = 4\,Cr^{3+} + 3\,HCOOH + 27\,H_2O$

$2\,H_3O^+ + PbO_2 + H_2O_2 = O_2 + Pb^{2+} + 4\,H_2O$
$2\,H_3O^+ + Sb_2O_5 + 2\,H_2S = 2\,S + 2\,SbO^+ + 5\,H_2O$
$6\,H_3O^+ + IO_3^- + 5\,I^- = 3\,I_2 + 9\,H_2O$
$27\,H_3O^+ + 3\,NO_3^- + 8\,Al = 3\,NH_3 + 8\,Al^{3+} + 36\,H_2O$

$3\,F_2 + 9\,H_2O = 6\,F^- + O_3 + 6\,H_3O^+$

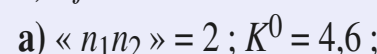
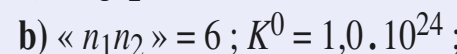
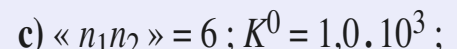
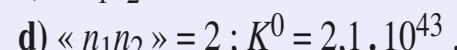
7 
$H_2O + NO_3^- + S^{2} = NO_2^- + S + 2\,OH^-$
$6\,OH^- + 6\,MnO_4^- + I^- = 6\,MnO_4^{2-} + IO_3^- + 3\,H_2O$
$H_2O + ClO^- + 2\,Fe(OH)_2 = Cl^- + 2\,Fe(OH)_3$
$4\,OH^- + 5\,BrO_3^- + 2\,I_2 = 4\,IO_3^- + 5\,BrO^- + 2\,H_2O$
$10\,OH^- + 4\,ClO_4^- + 7\,C = 7\,CO_3^{2-} + 2\,Cl_2 + 5\,H_2O$
$3\,HO_2^- + IO_3^- = 3\,O_2 + I^- + 3\,OH^-$
$4\,OH^- + IO_3^- + 2\,Cr(OH)_3 = 2\,CrO_4^{2-} + I^- + 5\,H_2O$

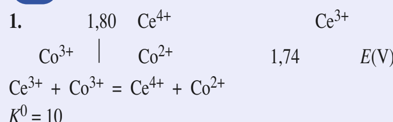
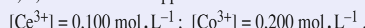
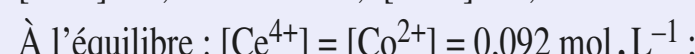
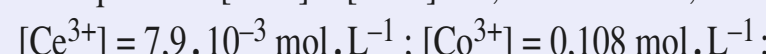
8 
1) $Zn^{2+} + 2e^- = Zn(s)$

$HgCl_2(s) + 2\,e^- = Hg\,(\ell) + 2\,Cl^-$
$O_2(g) + 2\,H_3O^+ + 2e^- = H_2O_2 + 2\,H_2O$
$2\,ClO_4^- + 14\,e^- + 16\,H_3O^+ = Cl_2(g) + 24\,H_2O$
$CO_2(g) + 6\,e^- + 6\,H_3O = CH_3OH + 7\,H_2O$
$[PtCl_4]^{2-} + 2e^- = Pt(s) + 4\,Cl^-$
$[Co(NH_3)_6]^{2+} + 2e^- = Co(s) + 6\,NH_3$

2) $E = E^0(Zn^{2+}/Zn) + 0{,}03 \log\,[Zn^{2+}]$
$E = E^0(HgCl_2/Hg\,(\ell)) - 0{,}06 \log\,[Cl^-]$

$$E = E^0(O_2(g)/Hg_2O_2) + 0{,}03 \log \frac{P(O_2)\,.\,h^2}{[H_2O_2]}$$

$$E = E^0(ClO_4^-Cl_2(g)) + \frac{0{,}06}{14} \log \frac{[ClO_4^-]^2\,.\,h^{16}}{P(Cl_2)}$$

$$E = E^0(CO_2(g)/CH_3OH) + 0{,}01 \log \frac{P(CO_2)\,.\,h^6}{[CH_3OH]}$$

$$E = E^0([PtCl_4]^{2-}/Pt) + 0{,}03 \log \frac{[Pt(Cl_4)]^{2-}}{[Cl^-]^4}$$

$$E = E^0([Co(NH_3)_6]^{2+}/Co) + 0{,}03 \log \frac{[Co(NH_3)_6]^{2+}}{[NH_3]^6}$$

9 
a) $E(Ag^+/Ag) = 0{,}74$ V ;

b) $E(Fe^{2+}/Fe) = -0{,}50$ V ;

c) $E(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0{,}81$ V ;

d) $E(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = 1{,}04$ V ;

e) $E(Cl_2(g)/Cl^-) = 1{,}45$ V.

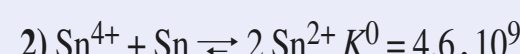
10 
1) a) $2\,H_3O^+ + H_3\,AsO_4 + 2\,I^- = HAsO_2 + I_2\,(s) + 4\,H_2O$

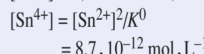

b) $14\,H_3O^+ + Cr_2O_7^{2-} + 6\,Br^- = 2\,Cr^{3+} + 3\,Br_2\,(\ell) + 21\,H_2O$

c) $2\,Cr^{3+} + 3\,Cl_2 + 21\,H_2O = Cr_2O_7^{2-} + 6\,Cl^- + 14\,H_3O^+$

d) $Zn + I_2\,(s) = Zn^{2+} + 2\,I^-$

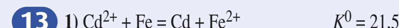
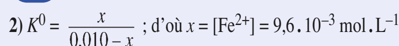
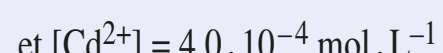
2) *Cf.* cours § 4.2. : $K^0 = 10^{\frac{n_1 n_2\,.\,(E_2^0 - E_1^0)}{0.06}}$

a) « $n_1 n_2$ » = 2 ; $K^0 = 4{,}6$;

b) « $n_1 n_2$ » = 6 ; $K^0 = 1{,}0\,.\,10^{24}$;

c) « $n_1 n_2$ » = 6 ; $K^0 = 1{,}0\,.\,10^{3}$;

d) « $n_1 n_2$ » = 2 ; $K^0 = 2{,}1\,.\,10^{43}$.

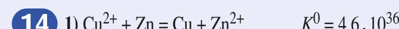
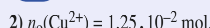
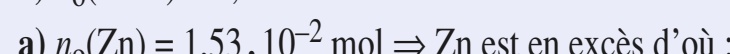
11 
1. 1,80 Ce^{4+} Ce^{3+}
Co^{3+} | Co^{2+} 1,74 E(V)
$Ce^{3+} + Co^{3+} = Ce^{4+} + Co^{2+}$
$K^0 = 10$
2) a) Concentrations apportées :

$[Ce^{3+}] = 0{,}100$ mol.L^{-1} ; $[Co^{3+}] = 0{,}200$ mol.L^{-1}.

À l'équilibre : $[Ce^{4+}] = [Co^{2+}] = 0{,}092$ mol.L^{-1} ;

$[Ce^{3+}] = 7{,}9.10^{-3}$ mol.L^{-1} ; $[Co^{3+}] = 0{,}108$ mol.L^{-1} ;

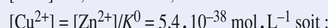
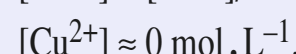
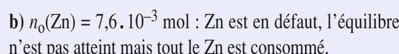
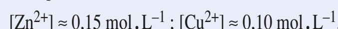
$E(Co^{3+}/Co^{2+}) = E(Ce^{4+}/Ce^{3+}) = 1{,}80$ V.

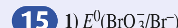
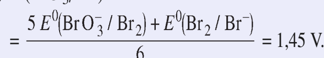
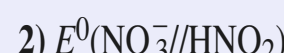
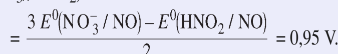
12 **1)** Pas de dismutation de Sn^{2+}.

2) $Sn^{4+} + Sn \rightleftarrows 2\,Sn^{2+}$ $K^0 = 4{,}6.10^9$
Réaction quantitative :

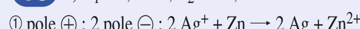
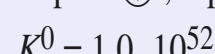
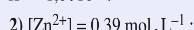
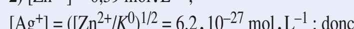
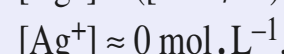
$[Sn^{2+}] = 0{,}20$ mol.L^{-1} ; et

$[Sn^{4+}] = [Sn^{2+}]^2/K^0 = 8{,}7.10^{-12}$ mol.L^{-1}

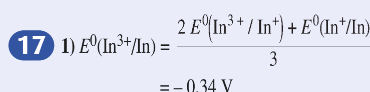
13 
1) $Cd^{2+} + Fe = Cd + Fe^{2+}$ $K^0 = 21{,}5$

2) $K^0 = \dfrac{x}{0{,}010 - x}$; d'où $x = [Fe^{2+}] = 9{,}6.10^{-3}$ mol.L^{-1}

et $[Cd^{2+}] = 4{,}0.10^{-4}$ mol.L^{-1}.

14 
1) $Cu^{2+} + Zn = Cu + Zn^{2+}$ $K^0 = 4{,}6.10^{36}$

2) $n_0(Cu^{2+}) = 1{,}25.10^{-2}$ mol.

a) $n_0(Zn) = 1{,}53.10^{-2}$ mol $\Rightarrow$ Zn est en excès d'où :

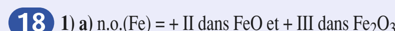
$[Zn^{2+}] = 0{,}25$ mol.L^{-1} ;

$[Cu^{2+}] = [Zn^{2+}]/K^0 = 5{,}4.10^{-38}$ mol.L^{-1} soit :

$[Cu^{2+}] \approx 0$ mol.L^{-1}.

b) $n_0(Zn) = 7{,}6.10^{-3}$ mol : Zn est en défaut, l'équilibre n'est pas atteint mais tout le Zn est consommé.

$[Zn^{2+}] \approx 0{,}15$ mol.L^{-1} ; $[Cu^{2+}] \approx 0{,}10$ mol.L^{-1}.

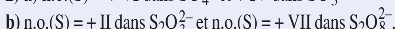
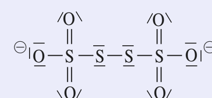
15 
1) $E^0(BrO_3^-/Br^-)$

$$= \frac{5\,E^0(BrO_3^-/Br_2) + E^0(Br_2/Br^-)}{6} = 1{,}45 \text{ V.}$$

2) $E^0(NO_3^-/HNO_2)$

$$= \frac{3\,E^0(NO_3^-/NO) - E^0(HNO_2/NO)}{2} = 0{,}95 \text{ V.}$$

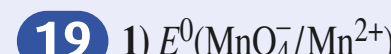
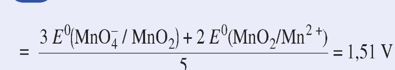
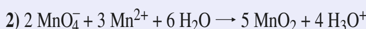
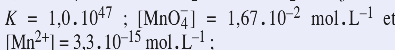
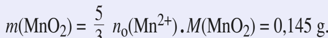
16 
1) $E_1 \approx 0{,}76$ V, $E_2 \approx -0{,}78$ V.

① pole ⊕ ; 2 pole ⊖ ; $2\,Ag^+ + Zn \longrightarrow 2\,Ag + Zn^{2+}$

$K^0 = 1{,}0.10^{52}$.

2) $[Zn^{2+}] = 0{,}39$ mol.L^{-1} ;

$[Ag^+] = ([Zn^{2+}/K^0)^{1/2} = 6{,}2.10^{-27}$ mol.L^{-1} ; donc

$[Ag^+] \approx 0$ mol.L^{-1}.

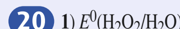
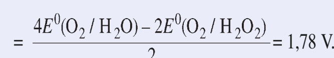
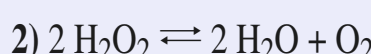
17 
1) $E^0(In^{3+}/In) = \dfrac{2\,E^0(In^{3+}/In^+) + E^0(In^+/In)}{3} = -0{,}34$ V

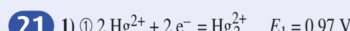
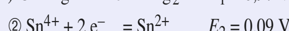
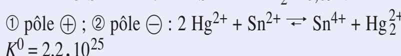
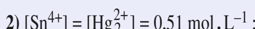
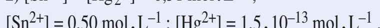
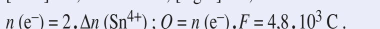
2) $3\,In^+ \longrightarrow In^{3+} + 2\,In$ $K^0 = 1{,}0.10^{10}$.

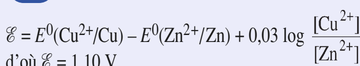
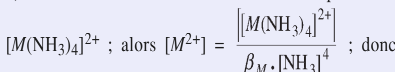
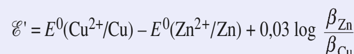
18 
1) a) n.o.(Fe) = + II dans FeO et + III dans Fe_2O_3
b) On trouve 8 /3 ce qui n'a pas de sens : les trois atomes de fer ne sont pas équivalents : deux atomes sont à + III et un + II ($Fe_3O_4 = Fe_2O_3 + FeO$).

2) a) n.o.(S) = + VI dans SO_4^{2-} et + IV dans SO_3^{2-}

b) n.o.(S) = + II dans $S_2O_3^{2-}$ et n.o.(S) = + VII dans $S_2O_8^{2-}$.
c) À l'aide des formules de Lewis :
Dans l'ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$, les deux atomes de soufre ne sont pas équivalents alors que dans l'ion peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ ce sont les atomes d'oxygène qui ne le sont pas : n.o.(S) = 0 et + IV dans $S_2O_3^{2-}$ et n.o(S) = + VI dans $S_2O_8^{2-}$, mais le n.o.(O) = – II pour les six atomes d'oxygène terminaux et n.o.(O) = – I pour les deux atomes centraux.
3) a) n.o.(S) = 10 / 4 dans $S_4O_6^{2-}$ ce qui n'a pas de sens, les quatre atomes de soufre ne sont pas équivalents :

Les deux atomes centraux ont un n.o. = 0, les deux autres à + V.

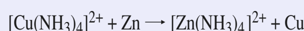
19 
1) $E^0(MnO_4^-/Mn^{2+})$

$$= \frac{3\,E^0(MnO_4^-/MnO_2) + 2\,E^0(MnO_2/Mn^{2+})}{5} = 1{,}51 \text{ V}$$

2) $2\,MnO_4^- + 3\,Mn^{2+} + 6\,H_2O \longrightarrow 5\,MnO_2 + 4\,H_3O^+$

$K = 1{,}0.10^{47}$; $[MnO_4^-] = 1{,}67.10^{-2}$ mol.L^{-1} et $[Mn^{2+}] = 3{,}3.10^{-15}$ mol.L^{-1} ;

$m(MnO_2) = \dfrac{5}{3}\,n_0(Mn^{2+}).M(MnO_2) = 0{,}145$ g.

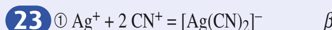
20 
1) $E^0(H_2O_2/H_2O)$

$$= \frac{4E^0(O_2/H_2O) - 2E^0(O_2/H_2O_2)}{2} = 1{,}78 \text{ V.}$$

2) $2\,H_2O_2 \rightleftarrows 2\,H_2O + O_2$
$K = 4{,}6.10^{36}$: réaction totale, mais très lente (catalysée par Pt, Fe^{2+}, Fe^{3+}, catalase).

21 
1) ① $2\,Hg^{2+} + 2\,e^- = Hg_2^{2+}$ $E_1 = 0{,}97$ V

② $Sn^{4+} + 2\,e^- = Sn^{2+}$ $E_2 = 0{,}09$ V

① pôle ⊕ ; ② pôle ⊖ : $2\,Hg^{2+} + Sn^{2+} \rightleftarrows Sn^{4+} + Hg_2^{2+}$
$K^0 = 2{,}2.10^{25}$

2) $[Sn^{4+}] = [Hg_2^{2+}] = 0{,}51$ mol.L^{-1} ;

$[Sn^{2+}] = 0{,}50$ mol.L^{-1} ; $[Hg^{2+}] = 1{,}5.10^{-13}$ mol.L^{-1}.

$n\,(e^-) = 2.\Delta n\,(Sn^{4+})$; $Q = n\,(e^-).F = 4{,}8.10^3$ C.

22 **1)**

$\mathcal{E} = E^0(Cu^{2+}/Cu) - E^0(Zn^{2+}/Zn) + 0{,}03 \log \dfrac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]}$
d'où $\mathcal{E} = 1{,}10$ V.
2) Les deux ions M^{2+} sont totalement complexés en

$[M(NH_3)_4]^{2+}$; alors $[M^{2+}] = \dfrac{[M(NH_3)_4]^{2+}}{\beta_M\,.\,[NH_3]^4}$; donc

$$\mathcal{E}' = E^0(Cu^{2+}/Cu) - E^0(Zn^{2+}/Zn) + 0{,}03 \log \frac{\beta_{Zn}}{\beta_{Cu}}$$

d'où : $\mathscr{E}' = 1{,}00$ V.


$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + Zn \longrightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+} + Cu$


23 ① $Ag^+ + 2\,CN^+ = [Ag(CN)_2]^-$ $\quad \beta$

$E_1 = E^0(Ag^+/Ag) + 0{,}06 \log [Ag^+]_1$

$E_2 = E^0(Ag^+/Ag) + 0{,}06 \log [Ag^+]_2$

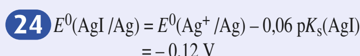
$$E = 0{,}06 \log \frac{[Ag^+]_2}{[Ag^+]_1} = 0{,}06 \log \frac{[Ag^+]_2\,[CN^-]^2 \cdot \beta}{[[Ag(CN)_2]^-]}$$

En supposant la complexation totale :

$[[Ag(CN)_2]^-] = 4{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol.L^{-1} ;

$[CN^-] = 3{,}2 \cdot 10^{-2}$ mol.L^{-1} ; d'où :

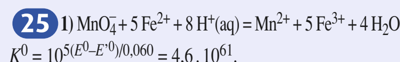
$\beta = 9{,}8 \cdot 10^{19}$ et $\log \beta \approx 20$.


24 $E^0(AgI/Ag) = E^0(Ag^+/Ag) - 0{,}06\,pK_s(AgI)$
$= -0{,}12$ V

$E^0(PbSO_4/Pb) = E^0(Pb^{2+}/Pb) - 0{,}03\,pK_s(PbSO_4)$
$= -0{,}36$ V

$E^0(FeY^{2-}/Fe) = E^0(Fe^{2+}/Fe) - 0{,}03 \log \beta([FeY]^{2-})$
$= -0{,}87$ V

$E^0([HgI_4]^{2-}/Hg) = E^0(Hg^{2+}/Hg) - 0{,}03 \log \beta([HgI_4]^{2-})$
$= -0{,}06$ V


25 **1)** $MnO_4^- + 5\,Fe^{2+} + 8\,H^+(aq) = Mn^{2+} + 5\,Fe^{3+} + 4\,H_2O$

$K^0 = 10^{5(E^0 - E'^0)/0{,}060} = 4{,}6 \cdot 10^{61}$.

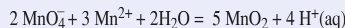
2) $E_{Pt} = E + E_{réf} = f(V_2)$ donne $V_{2E} = 10{,}3$ mL et $E_{Pt} = 1\,070$ mV. $C_1 = 0{,}052$ mol.L^{-1}.

3) Pour $V = V_{E2}/2$, $E_{Pt} = E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 680$ mV.
À pH = 0, pour $V = 3\,V_{E2}/2$,
$E_{Pt} = E^0(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1\,435$ mV.
Pour l'écart observé pour $E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+})$, voir § 6.4 ; l'écart constaté pour $E^0(MnO_4^-/Mn^{2+})$ ne pourra être justifié qu'en deuxième année.

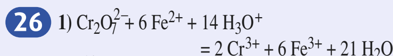
4) À pH = 0,
$E_E = (5\,E^0(MnO_4^-/Mn^{2+}) + E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}))/6 = 1{,}39$ V.

5) Aucun des acides proposés ne peut être utilisé car :
NO_3^- pourrait oxyder les ions Fe^{2+} ;
Cl^- pourrait être oxydé par les ions MnO_4^- ;
ce qui fausserait le dosage.

6) Si les ions MnO_4^- était dans le bécher ils réagiraient avec les ions Mn^{2+} selon l'équation :


$2\,MnO_4^- + 3\,Mn^{2+} + 2H_2O = 5\,MnO_2 + 4\,H^+(aq)$

ce qui fausserait le dosage.


26 **1)** $Cr_2O_7^{2-} + 6\,Fe^{2+} + 14\,H_3O^+$
$= 2\,Cr^{3+} + 6\,Fe^{3+} + 21\,H_2O$

$K^0 = 1{,}0\,10^{56}$

2) $n(Fe^{2+}) = 6\,n(Cr_2O_7^{2-})$; $c.v = 6.c'.v'_{éq}$; donc $c = 0{,}144$ mol.L^{-1}.

3) • Pour $0 < V < 12$ mL :
$n(Fe^{2+}) = n_0(Fe^{2+}) - 6\,n_{int}(Cr_2O_7^{2-})$
$= V.C - 6.C'V' = 6\,(C'V'_{éq} - C'V')$
et $n(Fe^{3+}) = 6\,C'.V'$;

d'où $E = 0{,}77 + 0{,}06 \log \dfrac{V'}{(V'_{éq} - V)}$.

• Pour $12 < V' < 25$ mL :

$[Cr^{3+}] = 2\,\dfrac{C'.V'_{éq}}{V'+V}$; $[Cr_2O_7^{2-}] = \dfrac{C'(V' - V'_{éq})}{V'+V}$;

$$E = 1{,}33 + 0{,}01 \log \frac{(V' - V'_{éq})(V'+V)}{4C'\,V'^2_{éq}} \cdot h^{14}$$

4) Pour $V'_{éq} = 12$ mL, $[Fe^{3+}] = 3\,[Cr^{3+}] = 9{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol.L^{-1} ;
$[Fe^{2+}]_{éq} = 6.[Cr_2O_7^{2-}]_{éq}$, avec K^0 il vient :
$[Fe^{2+}]_{éq} = 6{,}0 \cdot 10^{-10}$ mol.$^{-1}$; $E_{éq} = 1{,}26$ V.
Pour $V' = 2\,V'_{éq}$, $E = 1{,}34$ V.

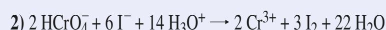

27 **1)** ① $7\,H_3O^+ + HCrO_4^- + 3\,e^- = Cr^{3+} + 11\,H_2O$

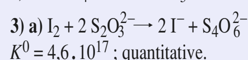
$$E_1 = 1{,}38 + 0{,}02 \log \left(\frac{[HCrO_4^-] \cdot h^7}{[Cr^{3+}]} \right) = 1{,}08 \text{ V}$$

② $I_2(éq) + 2\,e^- = 2\,I^-$

$$E_2 = 0{,}62 + 0{,}03 \log \frac{[I_2]}{[I^-]^2} = 0{,}77 \text{ V}$$

① pôle ⊕ ; ② pôle ⊖ ; $\mathscr{E} = 0{,}31$ V.


2) $2\,HCrO_4^- + 6\,I^- + 14\,H_3O^+ \longrightarrow 2\,Cr^{3+} + 3\,I_2 + 22\,H_2O$


3) a) $I_2 + 2\,S_2O_3^{2-} \longrightarrow 2\,I^- + S_4O_6^{2-}$

$K^0 = 4{,}6 \cdot 10^{17}$; quantitative.

b) • $V = 5$ mL : $[I_2] = 5{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol.L^{-1} ;
$[I^-] = 3{,}4 \cdot 10^{-2}$ mol.L^{-1} ; $E = 0{,}67$ V.
• $V = 20$ mL : $[I^-] = 6{,}7 \cdot 10^{-2}$ mol.L^{-1} ;
$[S_4O_6^{2-}] = 3{,}3 \cdot 10^{-2}$ mol.L^{-1} ; $[S_2O_3^{2-}] = 2.[I_2]$, à l'aide de K^0 il vient : $[I_2] = 4{,}3 \cdot 10^{-8}$ mol.L^{-1} ; $E = 0{,}47$ V.
• $V = 30$ mL : $[S_4O_6^{2-}] = 2{,}5 \cdot 10^{-2}$ mol.L^{-1} ;
$[S_2O_3^{2-}] = 2{,}5 \cdot 10^{-2}$ mol.L^{-1} ; $E = 0{,}14$ V.

28 **1)** Si on ajoute goutte à goutte une solution de nitrate d'argent à une solution d'iodure de potassium et de chlorure de potassium un précipité jaunâtre d'iodure d'argent se forme.
2) Le doigt au nitrate d'ammonium évite la diffusion des ions chlorure de l'électrode au calomel dans la solution à doser qui contient des ions chlorure, ce qui fausserait le dosage.

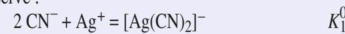
3) a) $V_{E1} = 4{,}1$ mL ; $V_{E2} = 8{,}5$ mL.

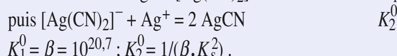
b) $[I^-] = 0{,}10$ mol.L^{-1} ; $[Cl^-] = 0{,}11$ mol.L^{-1}.

c) $m_1 = 0{,}83$ g ; $m_2 = 0{,}41$ g.

4) Pour $V_2 = 1{,}5$ mL par exemple $E_{argent} = -0{,}021$ V d'où $[Ag^+] = 10^{(E_{Ag} - E^0)/0{,}06} = 2{,}1 \cdot 10^{-14}$ mol.L^{-1}.
$[I^-] = C_2.(V_{E1} - V_2)/(V_2 + V_0 + V_{ac.nit} + V_{eau})$
$= 5{,}5 \cdot 10^{-3}$ mol.L^{-1}. $K_s(AgI) = 1{,}1 \cdot 10^{-16}$.
$V_2 = 6{,}0$ mL par exemple $E_{argent} = 0{,}363$ V d'où :
$[Ag^+] = 10^{(E_{Ag} - E^0)/0{,}06} = 5{,}2 \cdot 10^{-8}$ mol.L^{-1}.
$[Cl^-] = C_2.(V_{E2} - V_2)/(V_2 + V_0 + V_{ac.nit} + V_{eau})$
$= 4{,}4 \cdot 10^{-3}$ mol.L^{-1}. $K_s(AgCl) = 2{,}3 \cdot 10^{-10}$.

29 **1)** Ag^+ étant ajouté à une solution contenant CN^- on observe :


$2\,CN^- + Ag^+ = [Ag(CN)_2]^-$ $\quad K_1^0$


puis $[Ag(CN)_2]^- + Ag^+ = 2\,AgCN$ $\quad K_2^0$

$K_1^0 = \beta = 10^{20{,}7}$; $K_2^0 = 1/(\beta.K_s^2)$.

2) $n_1 = 5{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol ; $n_2 = 1{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol.

3) • $0 < n < n_1$; notons $\mathbb{C} = [Ag(CN)_2]^-$.

$[Ag^+] = \dfrac{[\mathbb{C}]}{[CN^-]^2.K_f}$; $[\mathbb{C}] = \dfrac{n}{V}$; $[CN^-] = \dfrac{10^{-2} - 2n}{V}$;

d'où $E = -0{,}50 + 0{,}06 \log \dfrac{n}{(10^{-2} - 2n)^2}$.

• $n_1 < n < n_2$

$[\mathbb{C}] = [[Ag(CN)_2]^-] = \dfrac{10^{-2} - n}{V}$ et $[Ag^+] = 1/([\mathbb{C}].K_2^0)$;

d'où $E = 0{,}07 - 0{,}06 \log (10^{-2} - n)$.

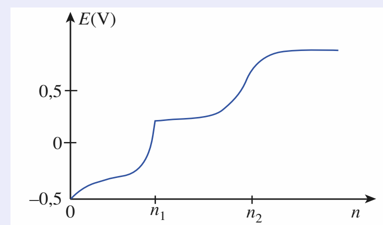
• $n > n_2$: $[Ag^+] = \dfrac{n - 10^{-2}}{V}$;

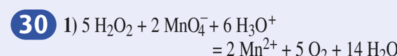
d'où $E = 0{,}86 + 0{,}06 \log (n - 10^{-2})$.

• $n = n_1$: En utilisant les expressions établies pour $[Ag^+]$ et $[CN^-]$, pour $n < n_1$, on peut calculer n pour qu'il y ait précipité ; on trouve $n \approx 5 \cdot 10^{-3}$ mol, mais $n < 5 \cdot 10^{-3}$ mol.
Pour $n = n_1$, il y a du précipité et :

$[Ag^+] = \dfrac{\beta K_s^2}{[\mathbb{C}]} = 1{,}6 \cdot 10^{-10}$ mol.L^{-1} ; $E = 0{,}21$ V.

• $n = n_2$: $[Ag^+] \approx [\mathbb{C}] = (\beta.K_s^2)^{1/2}$;
$[Ag^+] = 2{,}8 \cdot 10^{-6}$ mol.L^{-1} ; $E = 0{,}47$ V.




30 **1)** $5\,H_2O_2 + 2\,MnO_4^- + 6\,H_3O^+$
$= 2\,Mn^{2+} + 5\,O_2 + 14\,H_2O$

$K = 2{,}1 \cdot 10^{138}$: quantitative.

2) $n_{int}(MnO_4^-) = \frac{2}{5}\,n_0(H_2O_2)$; $C.V_{eq} = \frac{2}{5}\,C_0.V_0$;
d'où $V_{éq} = 3{,}6$ mL ; on négligera la dilution.

3) • $0 < V < V_{éq}$:

$[H_2O_2] = \dfrac{n_0 - 5/2\,n_{int}(MnO_4^-)}{V} = \dfrac{(3{,}6 - V)}{400}$;

$P_{O_2} = 0{,}2$ bar ; $E = 0{,}74 - 0{,}03 \log (3{,}6 - V)$.

• $V > V_{éq}$: $[Mn^{2+}] = \dfrac{2}{5} \cdot \dfrac{n_0}{V} = 3{,}6 \cdot 10^{-3}$ mol.L^{-1} ;

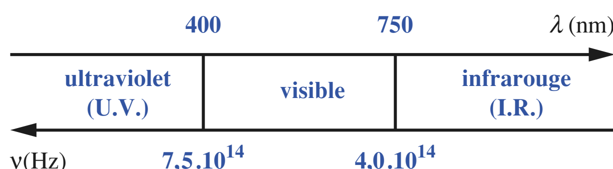
$[MnO_4^-] = 10^{-3} \cdot (v - 3{,}6)$;
$E = 1{,}50 + 0{,}012 \log (v - 3{,}6)$.

4) $V = V_{éq}$: $[Mn^{2+}] = 3{,}6 \cdot 10^{-3}$ mol.L^{-1} ; à l'aide de K^0, on calcule : $[MnO_4^-] = 5{,}7 \cdot 10^{-22}$ mol.L^{-1} ; $E = 1{,}28$ V.

Spectrophotométrie

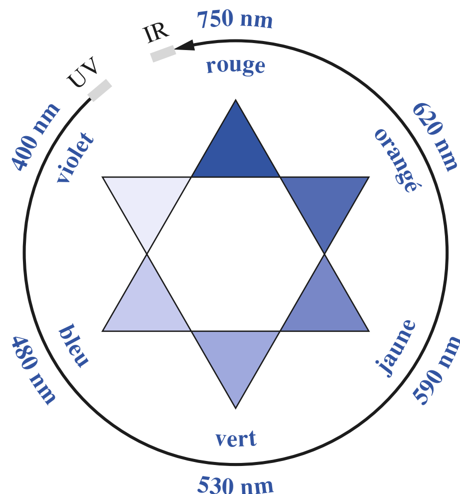
1 Interaction lumière – matière

La **spectrophotométrie** est l'étude quantitative des interactions entre la lumière et la matière.
Lorsque de la lumière traverse une substance, elle est en partie **transmise** et en partie **absorbée**.
Une substance colorée absorbe dans le domaine visible du spectre des radiations électromagnétiques (*doc.* 1) : 400 nm < λ < 750 nm).



Doc. 1 Domaines et caractéristiques des ondes électromagnétiques.

Les radiations absorbées ont généralement la couleur complémentaire de celle de la solution traversée (*doc.* 2).



Doc. 2 Étoile des couleurs complémentaires : deux couleurs complémentaires sont diamétralement opposées.

2 Loi de Beer – Lambert

2.1 • Énoncé

Les lois régissant l'absorption de la lumière par une substance colorée ont été formulées en 1730 par J.H. LAMBERT et généralisées aux solutions par A. BEER en 1852.

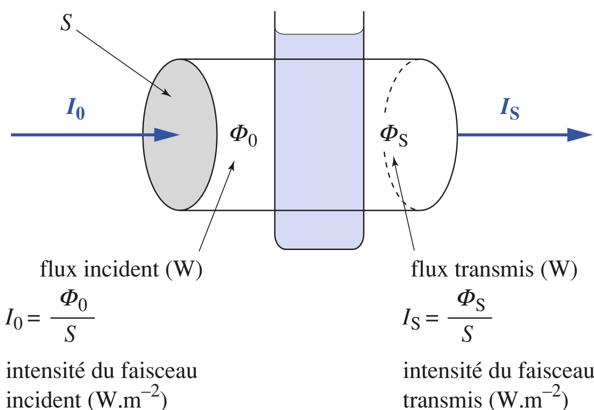
Soit une cuve de longueur ℓ contenant une solution d'une substance colorée à la concentration c. Un faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde λ traverse cette solution ; soit $I_0(\lambda)$, l'intensité lumineuse de ce faisceau à l'entrée de la cuve et $I(\lambda)$, son intensité à la sortie (*doc.* 3). L'absorption de cette lumière par la solution peut être caractérisée par deux grandeurs : la **transmittance** et **l'absorbance**.

■ La **transmittance T** donne le pourcentage de lumière de lumière que transmet la solution :

$$T(\lambda) = \frac{\Phi_S(\lambda)}{\Phi_0(\lambda)} = \frac{I_S(\lambda)}{I_0(\lambda)} \qquad (1)$$

■ L'**absorbance** A, souvent encore appelée *densité optique*, est définie par :

$$A(\lambda) = \log_{10}\frac{1}{T(\lambda)} = \log_{10}\frac{I_0(\lambda)}{I_S(\lambda)} \qquad (2)$$



Doc. 3 Intensité $I(\lambda)$ et flux lumineux $\Phi(\lambda)$.

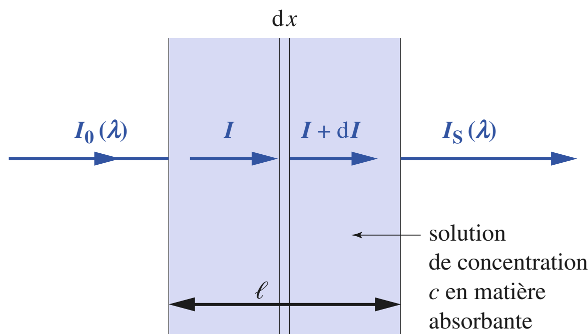
L'expérience montre que pour une solution peu concentrée en substance absorbante, l'absorbance $A(\lambda)$ est, à une température donnée, proportionnelle à la longueur de la cuve ℓ et à la concentration c de la substance, ce que traduit la **loi de Beer-Lambert** (*doc.* 4)**:**

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \,.\, \ell \,.\, c \qquad (3)$$

$\varepsilon(\lambda)$ est le **coefficient d'absorption molaire** ou *absorbance linéique molaire* de la substance considérée. Ce coefficient dépend de :
- la nature de la substance ;
- la longueur d'onde de la lumière ;
- la nature du solvant ;
- la température.

L'absorbance est une grandeur sans dimension ; dans les unités cohérentes du Système International, ℓ est une longueur exprimée en m, la concentration est en mol.m^{-3}, aussi $\varepsilon(\lambda)$ s'exprime-t-il en $\text{m}^2.\text{mol}^{-1}$.

<u>Remarque</u> : Lorsque la longueur est en cm*, la concentration en* mol.L^{-1}, *$\varepsilon(\lambda)$ s'exprime en* $\text{cm}^{-1}.\text{L.mol}^{-1}$.



$$dI = -k.c.I.dx$$

soit : $$I_S = I_0.e^{-k.\ell.c} = I_0.10^{-\varepsilon.\ell.c}$$

$$A = \log\frac{I_0}{I_S} = \varepsilon.\ell.c$$

Doc. 4 Loi de Beer-Lambert.

2.2 • Additivité des absorbances

Considérons une cuve de longueur ℓ contenant une solution renfermant n substances colorées, chacune ayant une concentration c_i et un coefficient d'absorption molaire $\varepsilon_i(\lambda)$ aux longueurs d'onde et température considérées. Chaque substance a une absorbance A_i telle que :

$$A_i(\lambda) = \varepsilon_i(\lambda)\,.\,\ell\,.\,c_i \qquad (4)$$

L'expérience montre que, pour les solutions diluées, l'absorbance totale $A(\lambda)$ de la solution est la somme des absorbances partielles :

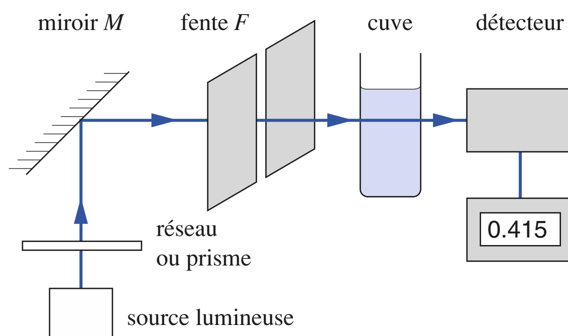
$$A(\lambda) = \sum_{i=1}^{i=n} A_i(\lambda) = \ell\,.\sum_{i=1}^{i=n}\varepsilon_i(\lambda)\,.\,c_i \qquad (5)$$

3 Mesures spectrophotométriques

3.1 • Le spectrophotomètre

Le *document* 5 présente le schéma de principe d'un spectrophotomètre monofaisceau, appareil généralement présent dans les laboratoires.

La rotation du miroir M permet de choisir la longueur d'onde de la lumière qui va traverser la cuve, après traversée de la fente F.



Doc. 5 Schéma de principe d'un spectrophotomètre monofaisceau.

3.2 • Réalisation de mesures

Afin d'étudier l'absorption de la lumière par la substance colorée seule, il faut tenir compte de la lumière absorbée par la cuve et le solvant. Pour réaliser une mesure il faut alors, après réglage du zéro de l'appareil en suivant la notice :

a) choisir une longueur d'onde et les filtres appropriés ;

b) remplir, aux deux tiers, la cuve avec le solvant en veillant à ce que ses parois soient bien propres, la placer dans le spectrophotomètre et régler la transmittance sur 1,00 ou l'absorbance sur 0,00 ;

c) vider la cuve, la rincer, puis la remplir, aux deux tiers, avec la solution étudiée, sécher ses parois, la placer dans le spectrophotomètre et lire la valeur affichée.

La remise à zéro de l'absorbance avec le solvant, doit être effectuée pour toute nouvelle longueur d'onde λ, les coefficients d'absorption molaire du solvant et du matériau constituant la cuve dépendant, eux aussi, de λ.

Si l'on dispose de deux cuves rigoureusement identiques, l'une peut être réservée au solvant, l'autre à la solution. *Attention :* certaines cuves ont un sens passant à respecter

3.3 • Exemple d'utilisations

Un spectrophotomètre permet, par exemple :

• d'étudier le spectre d'absorption d'une solution colorée c'est-à-dire de tracer le graphe $A(\lambda) = f(\lambda)$, et de le comparer à des spectres connus ;

• de déterminer la concentration d'une substance colorée dans une solution après étalonnage avec des solutions de concentrations connues ;

• de suivre à tout instant la concentration d'une substance colorée, réactif ou produit au cours d'une réaction lente...

Conductimétrie

1 Conductivité d'un électrolyte

La **conductimétrie** est l'étude quantitative de la **conductivité** des électrolytes, c'est-à-dire des solutions conductrices du courant électrique.

1.1 • Conductivité molaire d'un ion

Sous l'action d'un champ électrique $\vec{E}$, un ion acquiert une vitesse limite $\vec{v}$ proportionnelle à $\vec{E}$:

$$\vec{v} = +\mu_+ . \vec{E} \qquad (1) \qquad \text{pour les cations}$$

et :

$$\vec{v} = -\mu_- . \vec{E} \qquad (2) \qquad \text{pour les anions}$$

où μ_+ et μ_- représentent la mobilité ionique du cation ou de l'anion considéré ; μ_+ et μ_- dépendent de la viscosité du solvant, de la taille et de la concentration des ions.

Soit un ion $M_i^{z_i^+}$; par définition, le produit de la constante de Faraday F par la mobilité μ_i de l'ion et par la valeur absolue du nombre de charge, z_i, est la **conductivité ionique molaire** λ_i, de l'ion $M_i^{z_i^+}$:

$$\lambda_i = |z_i| . \mu_i . F \qquad (3)$$

Lorsque les solutions sont diluées :

$$c_i \longrightarrow 0 \quad \text{alors } \mu_i \longrightarrow \mu_i^0 \quad \text{et} \quad \lambda_i \longrightarrow \lambda_i^0$$

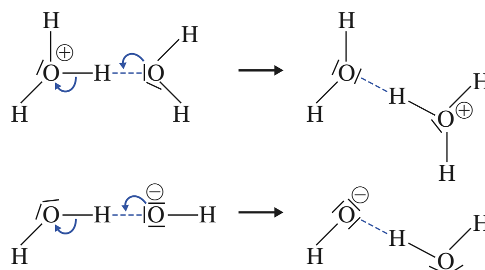
λ_i^0 est appelée **conductivité ionique molaire limite** (ou à concentration nulle). λ_i et λ_i^0 s'expriment en $S.m^2.mol^{-1}$.

Les tables donnent généralement la conductivité ionique molaire **équivalente** limite ; elle est égale au quotient de la conductivité ionique molaire limite par la valeur absolue du nombre de charge, z_i.

Ainsi pour les ions K^+, Fe^{3+} et SO_4^{2-}, les tables donnent $\lambda^0(K^+)$, $\lambda^0(1/3\ Fe^{3+})$ et $\lambda^0(1/2\ SO_4^{2-})$ (*doc.* 1 *et* 2).

ion	λ^0 (mS.m^2.mol^{-1})	ion	λ^0 (mS.m^2.mol^{-1})
H_3O^+	35,0	OH^-	19,9
Li^+	3,86	F^-	5,54
Na^+	5,01	Cl^-	7,63
K^+	7,35	Br^-	7,81
NH_4^+	7,34	I^-	7,70
$1/2\ Ca^{2+}$	5,95	NO_3^-	7,14
$1/2\ Zn^{2+}$	5,28	$HCOO^-$	5,46
$1/2\ Fe^{2+}$	5,35	CH_3COO^-	4,09
$1/3\ Al^{3+}$	6,30	$1/2\ SO_4^{2-}$	8,00
$1/3\ Fe^{3+}$	6,80	$1/3\ PO_4^{3-}$	9,28

Doc. 1 Conductivité molaire équivalente limite $\lambda^0(1/z_i B_i^{z_i^+})$ de quelques ions.



Doc. 2 La conductivité, particulièrement élevée des ions hydronium et hydroxyde, est due à la superposition au mouvement propre des ions, d'un phénomène de transfert de charge,par l'intermédiaire d'un proton, sans pratiquement transfert de matière. Les liaisons hydrogène (...) devenant des liaisons covalentes (—) et réciproquement.

1.2 • Conductivité d'une solution

Soit une solution ionique contenant des ions $B_i^{z_i^+}$, de conductivité ionique molaire $\lambda(B_i^{z_i^+})$ à la concentration $c(B_i^{z_i^+})$; la **conductivité de la solution**, notée σ, vaut :

$$\sigma = \sum_i \lambda(B_i^{z_i^+}) . c(B_i^{z_i^+})$$

$S.m^{-1}$ — $S.m^2.mol^{-1}$ — $mol.m^{-3}$

Lorsque la solution est diluée :

$$\sigma = \sum_i \lambda^0(B_i^{z_i^+}) . c(B_i^{z_i^+}) \qquad (4)$$

soit en utilisant les conductivités ioniques molaires **équivalentes :**

$$\sigma = \sum_i |z_i| . \lambda^0(1/z_i . B_i^{z_i^+}) . c(B_i^{z_i^+}) \qquad (5)$$

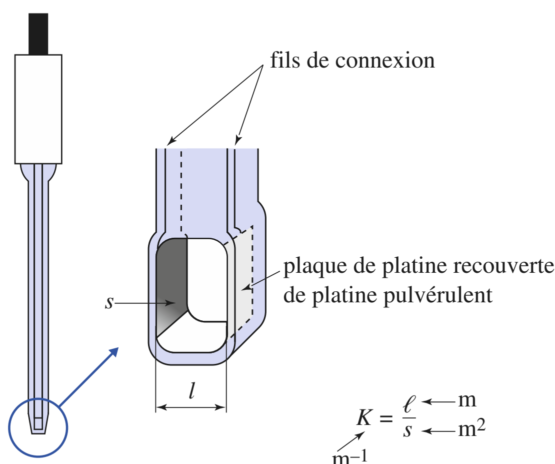
2 Cellule conductimétriques

2.1 • Cellule de mesure

*La **cellule de mesure** (qui ne doit pas être confondue avec une électrode) est constituée par **deux plaques de platine platiné** (c'est-à-dire recouvert de platine finement divisé) parallèles (doc. 3).*

Ces plaques de surface s et distantes de ℓ délimitent un volume V de solution à étudier. L'application de la loi d'Ohm aux électrolytes montre que la conductance G de cette portion de solution ainsi délimitée est proportionnelle à sa conductivité :

$$G = \frac{\sigma}{K_{cell}} \qquad (6)$$



Doc. 3 Schéma d'une cellule conductimétrique.

K_{cell} est appelée **constante de cellule** ; elle ne dépend que des dimensions de la cavité constituée par les deux plaques :

$$K_{cell} = \ell / s \qquad (7)$$

(K_{cell} en m^{-1}, ℓ en m, s en m^2)

Cependant ℓ et s ne sont pas parfaitement connues, un étalonnage est nécessaire (*cf.* § 2.3.).

La conductance s'exprimant en *siemens* S, la conductivité σ s'exprime en $S.m^{-1}$ dans le Système International, mais le $S.cm^{-1}$ est souvent utilisé en travaux-pratiques.

2.2 • Le conductimètre

Un conductimètre est un ohmmètre. Il est alimenté en courant alternatif, afin que les mesures ne soient pas perturbées par des réactions d'électrolyse.

2.3 • Réalisation d'une mesure

Avant toute mesure, il est nécessaire de rincer la cellule avec de l'eau distillée ou déminéralisée et de l'essuyer extérieurement (**ne jamais toucher les plaques de platine**). Il suffit alors de la plonger dans la solution à étudier et de choisir le calibre adapté.

Lorsque les mesures conductimétriques ont pour but la détermination de la conductivité σ de la solution à partir de la mesure de la conductance G, il est nécessaire de connaître (*cf. relation* (6)) la valeur de la *constante de cellule* K_{cell} .

■ Détermination de la constante de cellule

Pour déterminer la constante d'une cellule, on mesure la conductance d'une solution-étalon, généralement une solution de chlorure de potassium à 0,100 $mol.L^{-1}$, dont la conductivité est connue (*doc.* 4) :

$$K_{cell} = \sigma(\text{étalon}) \,/\, G\,(\text{étalon})$$

Θ (°C)	17	18	19	20	21
$\sigma(mS.cm^{-1})$	10,95	11,19	11,43	11,67	11,9

Θ (°C)	22	23	24	25	26
$\sigma(mS.cm^{-1})$	12,15	12,39	12,64	12,88	13,12

Doc. 4 Conductivité σ d'une solution de chlorure de potassium à 0,100 $mol.L^{-1}$ en fonction de la température θ.

la conductivité σ(sol.) s'en déduit :

$$\sigma(\text{sol.}) = K_{cell} \,.\, G(\text{sol.})$$

3 Applications des mesures conductimétriques

3.1 • Détermination de la concentration d'ions en solution

Considérons par exemple, une solution saturée d'iodure de plomb (II) PbI_2 , obtenue par agitation du solide dans de l'eau déminéralisée. En solution s'établit l'équilibre d'équation :



$$PbI_2(s) = Pb^{2+} + 2\, I^-$$

La conductance G de la solution est la somme de la conductance du solvant et de celle du soluté :

$$G_{solution} = G_{eau} + G_{soluté}$$

d'où : $$G_{soluté} = G_{solution} - G_{eau}$$

or : $$\sigma(\text{soluté}) = K_{cell} \,.\, G_{soluté}$$

D'autre part :

$$\sigma(\text{soluté}) = 2\,.\,\lambda(1/2\ Pb^{2+})\,.\,[Pb^{2+}] + 1\,.\,\lambda(I^-)\,.\,[I^-]$$

En remarquant que $[I^-] = 2\,.\,[Pb^{2+}]$ et en supposant que la solubilité est faible, c'est-à-dire que la solution est diluée, il vient :

$$\sigma(\text{soluté}) = 2\,.\,[Pb^{2+}]\,.\,(\lambda^0(1/2\ Pb^{2+}) + \lambda^0(I^-))$$

soit : $$[Pb^{2+}] = \frac{K_{cell}\,.\,(G_{solution} - G_{eau})}{2\,.\,(\lambda^0(1/2\ Pb^{2+}) + \lambda^0(I^-))}$$

__Remarque__ : Avec les unités de base du S.I., la concentration des ions Pb^{2+} *ainsi obtenue est en* $\mathbf{mol.m^{-3}}$.

3.2 • Suivi d'une réaction

Lorsqu'au cours d'une réaction chimique, la disparition des réactifs ioniques et la formation des produits ioniques s'accompagnent d'une variation de conductivité de la solution, il est possible de suivre cette réaction par conductimétrie : c'est le cas pour de nombreux dosages et pour certaines réactions lentes.

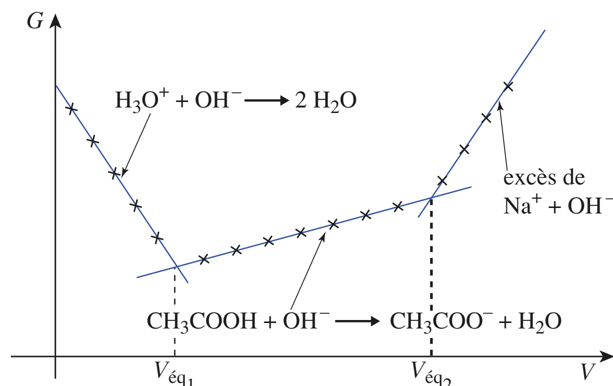
Dosages

Les *documents* 5 et 6 donnent l'allure des courbes obtenues lors de dosages acido-basiques ou par précipitation.

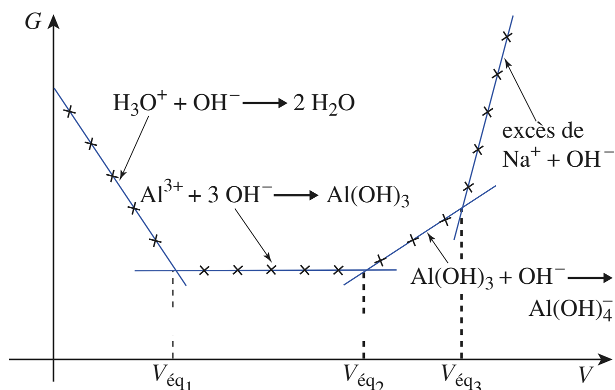
L'évolution de la conductance, observée lors des changements de réactions prépondérantes mises en jeu, s'interprète à partir des valeurs des conductivités molaires (limites) (*doc.* 1).

Remarques

Lors des dosages, il est souhaitable que la dilution puisse être négligée afin que le changement de porteur de charges soit la seule cause à considérer pour interpréter les changements de pentes. C'est la raison pour laquelle la solution placée dans le bécher est diluée alors que celle ajoutée à la burette est concentrée.



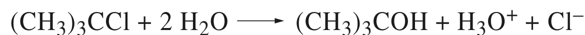
Doc. 5 $G = f(V)$ pour le dosage d'une solution d'acide chlorhydrique et d'acide acétique par une solution de soude.
• De 0 à Véq1 : remplacement des ions H_3O^+ par des ions Na^+ moins mobiles.
• De Véq1 à Véq2 : apport d'ions Na^+ et formation d'ions CH_3COO^-.
• Au-delà de Véq2 : excès d'ions OH^- plus mobiles que les ions CH_3COO^- et d'apport d'ions Na^+.



Doc. 6 $G = f(V)$ pour le dosage d'une solution d'acide chlorhydrique et de chlorure d'aluminium par une solution de soude.
• De 0 à $V_{éq1}$: remplacement des ions H_3O^+ par des ions Na^+ moins mobiles.
• De $V_{éq1}$ à $V_{éq2}$: remplacement d'ions Al^{3+} par des ions Na^+ de **conductivité molaire équivalente voisine** (*doc.* 1).
• De $V_{éq2}$ à $V_{éq3}$: apport d'ions Na^+ et formation d'ions $[Al(OH)_4]^-$.
• Au-delà de $V_{éq3}$: excès d'ions OH^- plus mobiles que les ions $[Al(OH)_4]^-$ et apport d'ions Na^+.

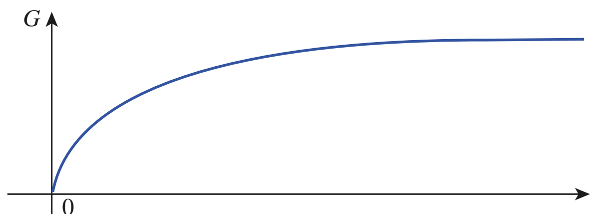
Étude de la vitesse d'une réaction

L'hydrolyse du chlorure de tertiobutyle, ou 2-chloro 2-méthylpropane, d'équation-bilan :



$$(CH_3)_3CCl + 2\ H_2O \longrightarrow (CH_3)_3COH + H_3O^+ + Cl^-$$

s'accompagne de la formation d'ions ; elle peut être étudiée par conductimétrie (*doc.* 7).



Doc. 7 Évolution de la conductance au cours du temps lors de l'hydrolyse du 2-chloro-2-méthylpropane.

Annexe 3

Potentiométrie

1 Principe de la potentiométrie

Une électrode indicatrice et une électrode de référence sont plongées dans la solution à étudier ; un millivoltmètre électronique à haute impédance mesure la f.é.m. $\mathcal{E}$ de la **pile** ainsi constituée.

1.1 • Électrodes indicatrices

Suivant la nature des couples mis en jeu, on utilise soit une électrode inattaquable, soit une électrode métallique constituant la forme oxydée ou la forme réduite de l'un des couples présents en solution.

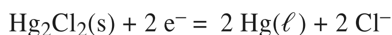
■ *Une électrode inattaquable* est généralement une électrode de platine (éventuellement recouverte d'une fine couche de platine pulvérulent).

Le potentiel pris par cette électrode ne dépend que des activités des espèces oxydées ou réduites dans la solution considérée ; elle est utilisée, par exemple, pour le dosage d'une solution de fer (II) par une solution de permanganate de potassium (couples Fe^{3+} / Fe^{2+} et MnO_4^- / Mn^{2+}).

■ *Une électrode métallique* est généralement la forme réduite d'un couple dont la forme oxydante est en solution. Il existe ainsi des électrodes d'argent (couple Ag^+ / Ag), de cuivre (couple Cu^{2+} / Cu) et de mercure (couple $Hg_2^{2+} / Hg(\ell)$).

1.2 • Électrodes de référence

• L'électrode la plus utilisée est l'*électrode au calomel* ; elle met en jeu le couple $Hg_2Cl_2(s) / Hg(\ell)$ (voir schéma page 585), son potentiel ne dépend que de la concentration en ion chlorure :



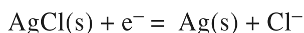
$$Hg_2Cl_2(s) + 2\,e^- = 2\,Hg(\ell) + 2\,Cl^-$$

Pour une solution saturée en chlorure de potassium :

$$E\,(Hg_2Cl_2(s) / Hg(\ell)) = 0{,}244 \text{ V à } 25\ °C$$

Deux autres électrodes de référence sont également utilisées.

• *L'électrode au chlorure d'argent* mettant en jeu le couple $AgCl(s) / Ag(s)$:

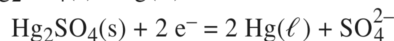


$$AgCl(s) + e^- = Ag(s) + Cl^-$$

Pour une solution saturée en chlorure de potassium :

$$E\,(AgCl(s) / Ag(s)) = 0{,}197 \text{ V à } 25\ °C$$

• *L'électrode au sulfate de mercure* (I) mettant en jeu le couple $Hg_2SO_4(s) / Hg(\ell)$:



$$Hg_2SO_4(s) + 2\,e^- = 2\,Hg(\ell) + SO_4^{2-}$$

Pour une solution saturée en sulfate de potassium :

$$E\,(Hg_2SO_4\,(\ell) / Hg(\ell)) = 0{,}658 \text{ V à } 25\ °C$$

Toutes ces électrodes doivent être conservées dans des solutions saturées de leur électrolyte.

Remarque : Lorsque la solution contient des ions susceptibles de réagir avec l'un des ions de l'électrolyte présent dans l'électrode, il convient de munir l'électrode de référence d'un ***doigt de protection*** *(rempli d'une solution ionique ne réagissant ni avec l'électrolyte de l'électrode, ni avec la solution étudiée) constituant une jonction électrolytique.*

2 Mesures de f.é.m. et applications

2.1 • Mesures potentiométriques

En circuit ouvert, le millivoltmètre doit indiquer 0,000, sinon effectuer les réglages électriques ou mécaniques nécessaires.

Après les avoir rincées à l'eau distillée ou déminéralisée et délicatement séchées, plonger les électrodes dans la solution étudiée et choisir, si nécessaire, le calibre adapté à la mesure. Lire la valeur $\mathcal{E}$ affichée après stabilisation. La précision affichée est généralement de 1 mV.
Soit $\mathcal{E}$, la f.é.m. de la pile, $E\,(Ox / Red)$ le potentiel d'oxydoréduction du couple étudié et $E_{réf}$ le potentiel de l'électrode de référence :

$$E\,(Ox / Red) = \mathcal{E} + E_{réf}$$

2.2 • Applications

Les mesures potentiométriques sont utilisées :

• pour suivre des dosages d'oxydoréduction (dosage des ions fer (II) par les ions permanganate, par exemple) ;

• pour suivre des dosages par précipitation ou complexation lorsque l'un des ions mis en jeu est la forme oxydée ou réduite d'une électrode indicatrice métallique (dosage des ions argent (I) par une solution d'ion chlorure en utilisant une électrode d'argent) ;

• pour déterminer des constantes d'équilibre (produit de solubilité, constante de complexation, ...).

pH-métrie

1 Principe de la pH-métrie

Une **électrode de verre** et une **électrode de référence** sont plongées dans la solution à étudier ; un millivoltmètre électronique à haute impédance mesure la f.é.m. de la **pile** ainsi constituée.

1.1 • L'électrode de verre

L'électrode de verre est constituée par une sphère en verre de faible épaisseur ; le verre est principalement constitué de silice SiO_2, d'oxyde de calcium CaO et d'oxyde de sodium Na_2O.

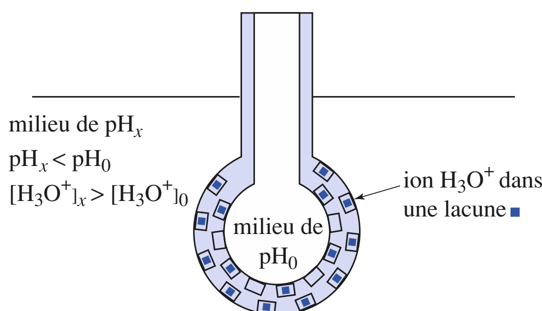
Lorsque l'on plonge une électrode de verre dans de l'eau, un équilibre faisant intervenir les ions sodium s'établit :



$$Na^+(\text{verre}) \rightleftharpoons Na^+(\text{eau}) + \blacksquare(\text{verre})$$

où ■(verre) représente une lacune dans le verre.

Lorsqu'une électrode de verre remplie d'un liquide à pH_0 plonge dans une solution de $pH = pH_x$, les lacunes ■(verre) situées sur les parois internes et externes de l'électrode se peuplent partiellement en ions hydronium H_3O^+ (*doc.* 1).



Doc. 1 Fixation des ions hydronium dans les lacunes de l'électrode de verre.

Si $pH_x \neq pH_0$, il apparaît une différence de potentiel U, telle que :

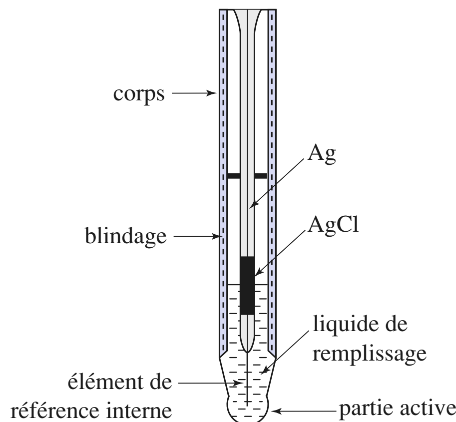
$$U = a(pH_x - pH_0)$$

L'électrode de référence interne de l'électrode de verre (AgCl / Ag) (*doc.* 2) prend un potentiel E, de la forme :

$$E = b + a(pH_x - pH_0)$$

soit : $$E = B + a\,.\,pH_x$$

Le potentiel de l'électrode de verre est une fonction affine du pH de la solution dans laquelle elle plonge.

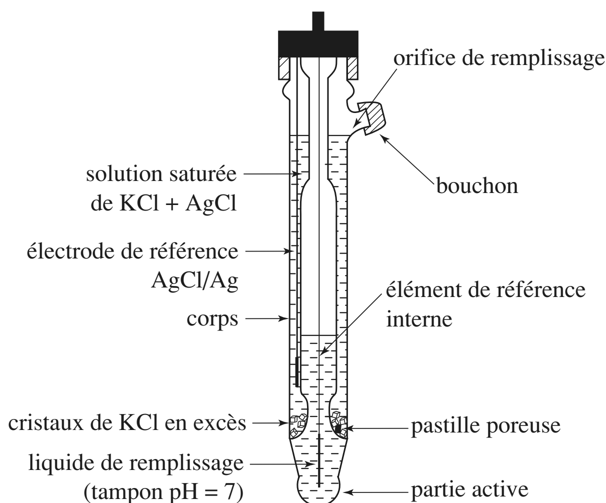


Doc. 2 Schéma d'une électrode de verre.

1.2 • La sonde de pH

On appelle **sonde de pH**, l'ensemble formé par une électrode de verre et une électrode de référence.

L'électrode de référence peut être une électrode au calomel, une électrode au chlorure d'argent ou une électrode au sulfate de mercure (I) (*cf. Annexe* 3). L'électrode de verre et l'électrode de référence peuvent être **séparées** ou **combinées** (*doc.* 3).



Doc. 3 Sonde de pH à électrodes combinées.

Le système constitué par la sonde et la solution constitue une pile dont la f.é.m. $\mathcal{E}$, est une fonction affine du pH de la solution :

$$\mathcal{E} = B + a \,.\, \mathrm{pH}_x - E_{\text{réf}}$$

soit : $$\mathcal{E} = A + a \,.\, \mathrm{pH}_x$$

où A et a sont des coefficients dépendant de la température et de la nature des électrodes. **Avant toute mesure, il est donc nécessaire d'étalonner un pH-mètre.**

2 Mesures de pH

2.1 • Étalonnage du pH-mètre

Il s'effectue avec des solutions-étalons de pH bien déterminé. Suivant la nature du pH-mètre, une ou deux solutions sont nécessaires. Les solutions utilisées doivent avoir un pH contenu dans le domaine où seront effectuées les mesures. Le *document* 4 présente l'étalonnage d'un pH-mètre ne nécessitant qu'une solution-étalon.

2.2 • Mesures

Le *document* 5 présente les diverses étapes d'une mesure de pH.

Attention : Dans toute sonde de pH, il y a DEUX électrodes qu'elles soient combinées ou non !

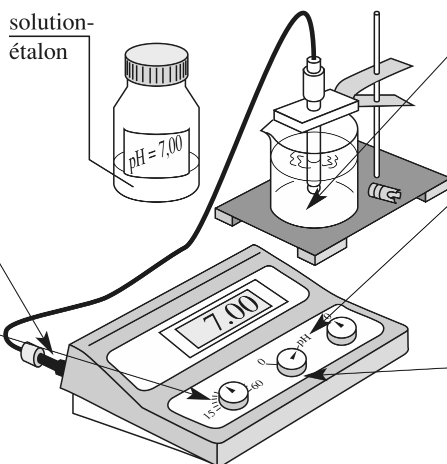
2.3 • Mesure du pH de solutions concentrées de soude

Dans les solutions concentrées de soude, des ions sodium occupent les lacunes du verre, le potentiel de l'électrode de verre dépend alors des ions hydronium et des ions sodium occupant ces lacunes. Tout se passe alors comme si l'électrode de verre fixait plus d'ions hydronium qu'il y en a en réalité ; la valeur du pH alors mesurée est inférieure à la valeur réelle.

Il existe aujourd'hui des électrodes haute alcalinité, où les ions lithium remplacent les ions sodium ; une telle électrode possède des lacunes que seuls les ions hydronium peuvent occuper.

① Vérifier le branchement de la sonde, puis retirer l'embout protecteur. Au moyen d'une pissette d'eau distillée, rincer la sonde de pH.

② Mesurer la température des solutions étudiées avec un thermomètre puis, à l'aide du bouton TEMPÉRATURE, régler le pH-mètre à la valeur trouvée. Ne plus toucher ce bouton par la suite.



③ Plonger alors délicatement la sonde dans une solution étalon de pH connu, de telle sorte que l'extrémité sphérique soit bien immergée, sans toucher le fond du bécher. Agiter.

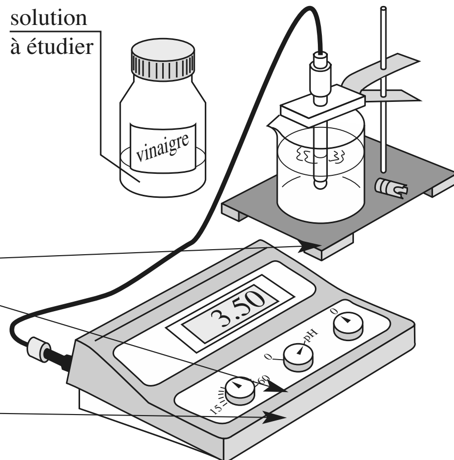
④ Mettre le pH-mètre en position « pH », puis, à l'aide du bouton STANDARDISATION, faire coïncider la valeur affichée avec celle de la solution-étalon. Ne plus toucher ce bouton par la suite.

⑤ Mettre le pH-mètre en position ZÉRO, avant de retirer la sonde. Ne pas jeter la solution-étalon. Rincer la sonde avec de l'eau distillée.

Doc. 4 Étalonnage d'un pH-mètre.

① Plonger la sonde de pH dans la solution à étudier. Agiter. Mettre le pH-mètre sur la position « pH ». Après la stabilisation de la mesure, relever la valeur indiquée.

② Mettre le pH-mètre sur la position ZÉRO avant de retirer la sonde de la solution.



③ Lors de tout changement de solution, rincer la sonde avec de l'eau distillée avant d'effectuer de nouvelles mesures.

Doc. 5 Mesure du pH d'une solution.

Nomenclature en chimie inorganique

1 Noms de quelques anions

Le *tableau* ci-dessous regroupe les principaux anions et précise leur nom.

nom de l'anion	*X*	S	N	autres	nom de l'acide	exemples
—ure	F^- Cl^- Br^- I^-	S^{2-} HS^-	N^{3-}(a) NH^{2-} NH_2^-	C^{4-}(b) C_2^{2-} CN^-	**—hydrique**	S^{2-} : ion sulf**ure** Br^- : ion brom**ure** HF : acide fluor**hydrique**
hypo—ite	ClO^- BrO^- IO^-				**hypo—eux**	ClO^- : ion **hypo**chlor**ite** HBrO : acide **hypo**brom**eux**
—ite	ClO_2^- BrO_2^- IO_2^-	SO_3^{2-} HSO_3^-	NO_2^-		**—eux**	NO_2^- : ion nitr**ite** BrO_2^- : ion brom**ite** H_2SO_3 : acide sulfur**eux**
—ate	ClO_3^- BrO_3^- IO_3^-	SO_4^{2-} HSO_4^-	NO_3^-	CO_3^{2-} PO_4^{3-} HPO_4^{2-} CrO_4^{2-} $C_2O_4^{2-}$	**—ique**	NO_3^- : ion nitr**ate** $C_2O_4^{2-}$: ion oxal**ate** H_2CrO_4 : acide chrom**ique** H_2SO_4 : acide sulfur**ique**
per—ate	ClO_4^- BrO_4^- IO_4^-			MnO_4^-	**per—ique**	MnO_4^- : ion **per**mangan**ate** $HClO_4$: acide **per**chlor**ique**

(a) N^{3-} : ion nitrure ; NH^{2-} : ion imidure ; NH_2^- : ion amidure.
(b) C^{4-} : ion carbure ; C_2^{2-} : ion acétylure ; CN^- : ion cyanure.

Remarques :

- HSO_3^- : ion hydrogénosulfite ; $H_2PO_4^-$: ion dihydrogénophosphate ;
  SCN^- : ion thiocyanate ; $S_2O_3^{2-}$: ion thiosulfate ; $S_4O_6^{2-}$: ion tétrathionate.
  $S_2O_8^{2-}$: ion peroxodisulfate.
- Dans le *tableau*, le nombre d'oxydation d'un élément croît du haut vers le bas.

2 Noms de quelques complexes

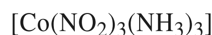
Le nom des complexes indique la nature de l'atome ou ion central, son nombre d'oxydation, la nature et le nombre de ligands ; il précise d'autre part si le complexe est une molécule neutre, un cation ou un anion. Les ligands sont classés par ordre alphabétique, les ions venant avant les espèces neutres.

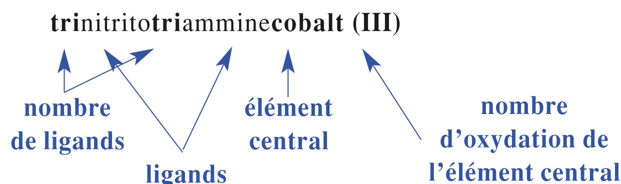
■ Nom des ligands

H^-	hydruro	OCN^-	cyanato	SO_3^{2-}	sulfito
O^{2-}	oxo	SCN^-	thiocyanato	$S_2O_3^{2-}$	thiosulfato
OH^-	hydroxo	NH_2^-	amido	ClO_3^-	chlorato
S^{2-}	thio	N_3^-	azido ou azoturo	ClO_2^-	chlorito
I^-	iodo	$NHOH^-$	hydroxylamido	O_2^{2-}	peroxo
Br^-	bromo	NO_3^-	nitrato	H_2O	aqua
Cl^-	chloro	NO_2^-	nitrito	NH_3	ammine
F^-	fluoro	SO_4^{2-}	sulfato	CO	carbonyl
CO_3^{2-}	carbonato	NO	nitrosyl	CN^-	cyano
PO_4^{3-}	phosphato	*en*	éthylènediamine(*)	$CH_3CO_2^-$	acétato
$C_2O_4^{2-}$	oxalato	$C_6H_4(COO)_2^{2-}$	phtalato	$C_6H_4(OH)COO^-$	salicylato

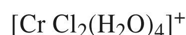
(*) $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$

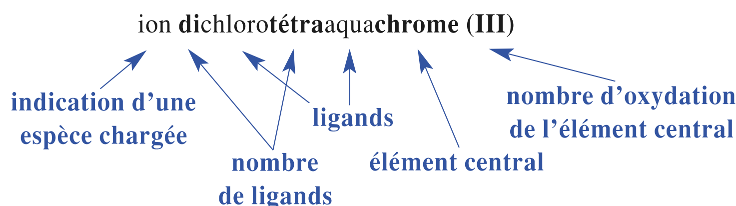
■ Nom d'un complexe moléculaire


$[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$



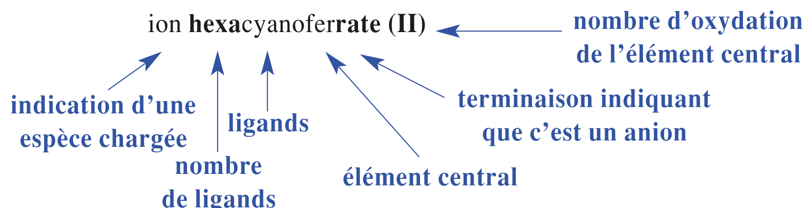
■ Nom d'un complexe cationique


$[Cr\,Cl_2(H_2O)_4]^+$



■ Nom d'un complexe anionique


$[Fe(CN)_6]^{4-}$



■ Exemples


$[Fe(CO)_5]$: pentacarbonylfer


$[Ag(NH_3)_2]^+$: ion diammineargent (I)


$[CoCl_4]^{2-}$: ion tétrachlorocobaltate (II).

Annexe 6

Nomenclature en chimie organique

Les règles de nomenclature en Chimie organique sont fixées par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (U.I.C.P.A., ou I.U.P.A.C. en anglais) et adaptées en France par la Commission Française de nomenclature en Chimie organique. La version française des recommandations de 1993 a été publiée en 1994(*).

1 Généralités – Glossaire

1.1 • Groupe

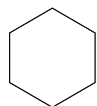
Un groupe(**) est un ensemble d'atomes reliés entre eux et ne constituant pas une molécule.

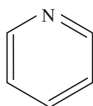
1.2 • Structure fondamentale, structure dérivée

Soit le composé de formule brute C_2H_6 . Il peut être pris comme structure fondamentale ; le remplacement, formel, d'un atome d'hydrogène de ce composé par un groupe hydroxyle $-OH$ conduit au composé de formule H_3C-CH_3OH dit *dérivé de la structure fondamentale* précédente.

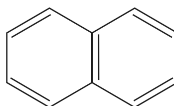
Parallèlement, le nom du composé de formule brute H_3C-CH_2OH, éthanol, dérive du nom, éthane, dit *nom fondamental*, du composé de formule CH_3CH_3 .

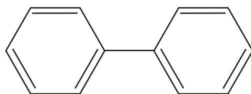
La structure fondamentale utilisée est en général un **hydrure fondamental**, c'est-à-dire un système d'atomes formant une structure :
– acyclique non ramifiée (*exemple* : pentane),
– cyclique (*exemples* : cyclohexane, pyridine, naphtalène),
– ou acyclique / cyclique (*exemples* : biphényle, styrène),
ayant un nom semi-systématique ou trivial, et à laquelle seuls des atomes d'hydrogène sont liés.

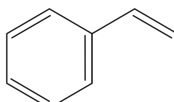

cyclohexane



pyridine


naphtalène


biphényle


styrène

1.3 • Substituant

Du point de vue de la nomenclature, on appelle substituant(***) tout atome ou groupe d'atomes remplaçant un hydrogène dans une structure fondamentale.

Un substituant est noté par un tiret représentant une valence libre (ou plusieurs), c'est-à-dire un électron prêt à former avec un électron d'un autre atome une liaison covalente.

Exemples : $-CH_3$; $-OH$.

1.4 • Préfixes multiplicatifs

■ Pour indiquer un ensemble de groupes non substitués ou d'unités structurales fondamentales identiques, on utilise les préfixes multiplicatifs di-, tri-, tétra-, penta-, hexa , ...

Exemples : éthane-1,2-diol ; triméthylamine ; 2,2,3,4-tétraméthylpentane.

■ Un ensemble de groupes identiques, tous substitués de la même façon est désigné par les préfixes multiplicatifs bis-, tris-, tétrakis, pentakis, etc. Un groupe substituant peut être mis entre parenthèses.

Exemple : bis(2-méthylpentyl)amine.

1.5 • Groupe caractéristique

On appelle *groupe caractéristique*, un atome ou un groupe d'atomes qui est introduit dans un hydrure fondamental autrement que par une liaison carbone-carbone (mais qui peut toutefois comprendre les groupes $-C{\equiv}N$ et $C{=}Z$, où Z est : O, S, NH (substitué ou non)).

Cette expression, *groupe caractéristique*, s'applique à la fois à des groupes tels que $-OH$, $-NH_2$, $-COOH$, et à des atomes seuls tels qu'un halogène $-X$, un oxygène $=O$ ou un azote $\equiv N$. Les groupes tel que le groupe alkyle ne sont pas des groupes caractéristiques.

Les groupes caractéristiques courants sont donnés dans les *documents* 1 et 2.

(*) Nomenclature U.I.C.P.A., R. Panico, J.-C. Richer, éd. MASSON, 1994.

(**) Le terme *groupe* est à utiliser de préférence à *groupement*.

(***) Le terme « radical », qui a été utilisé comme synonyme de substituant, est limité à la désignation d'espèces contenant des électrons célibataires (non couplés).

1.6 • Classe fonctionnelle

Les composés possédant un même groupe caractéristique (éventuellement avec la restriction d'un même environnement) forment une classe de composés, ou *classe fonctionnelle*.

Exemple : le groupe hydroxyle –OH, lorsqu'il est lié à un atome de carbone tétragonal, lié lui-même seulement à des atomes de carbone ou d'hydrogène, est le groupe caractéristique des alcools ; les alcools forment une classe fonctionnelle.

Il est très important, dans une structure complexe, de savoir reconnaître les groupes caractéristiques et les classes fonctionnelles (ou fonctions chimiques), et, inversement, de savoir les représenter à partir du nom du composé.

1.7 • Modes de nomenclature

Plusieurs modes de nomenclature U.I.C.P.A. officielle sont possibles. Parmi eux, nous utiliserons essentiellement la *nomenclature substitutive*.

Mais, parmi d'autres modes, les noms de *classe fonctionnelle* (nomenclature radico-fonctionnelle), les noms *par remplacement*, des noms *additifs* et des noms *triviaux* peuvent être employés et sont, dans certains cas, encore assez usités. Les noms substitutifs ou par remplacement sont, en général, préférés aux noms de classe fonctionnelle.

2 Nomenclature substitutive

2.1 • Groupe principal

Les groupes caractéristiques sont classés dans un ordre de priorité décroissante. **Le groupe prioritaire, dit groupe principal, est désigné par un suffixe**. Tous les **autres groupes** caractéristiques **sont désignés par des préfixes**. Quelques groupes caractéristiques et les groupes hydrocarbonés ne peuvent être désignés que par des préfixes. Les *documents* 1 et 2 donnent l'ordre de priorité décroissante des groupes caractéristiques et les noms des principaux préfixes et suffixes.

2.2 • Structure fondamentale

2.2.1. Composé purement aliphatique

Dans le cas d'un composé ne comportant que des chaînes carbonées ouvertes (composé aliphatique), la chaîne sur laquelle sont basés la nomenclature et le numérotage est appelée **chaîne principale**. Celle-ci est déterminée par un ensemble de critères, dans un ordre donné.

Les premiers critères sont, dans l'ordre suivant :

- nombre maximal de groupes principaux ;
- nombre maximal de doubles et triples liaisons considérées dans leur ensemble ;
- longueur maximale ;
- nombre maximal de doubles liaisons.

Le *document* 3 rappelle le nom des premiers alcanes linéaires.

2.2.2. Composé cyclique

Si le groupe principal est fixé sur un cycle, celui-ci constitue la structure fondamentale. Le nom d'un cycle carboné est obtenu en utilisant le préfixe *cyclo* devant le nom de l'alcane ayant le même nombre d'atomes de carbone.

2.2.3. Composé constitué de chaînes et de cycles

Si le groupe principal est fixé à la fois sur des chaînes linéaires et sur des cycles, la structure fondamentale est le fragment (chaîne ou cycle) dans lequel le groupe principal se rencontre le plus grand nombre de fois et, en cas d'égalité, celui qui est considéré le plus important. Le fragment de chaîne le plus important est déterminé par les critères mentionnés ci-dessus pour la recherche de la chaîne principale.

2.3 • Substituants

■ Lorsqu'un substituant est lui-même substitué, on détermine le substituant fondamental (analogue de l'hydrure fondamental) par les mêmes procédures que pour la structure fondamentale ; tous les substituants secondaires sont désignés par des préfixes. Mais il n'y a pas de groupe caractéristique nommé par un suffixe.

■ Le préfixe désignant un substituant dérivant d'un hydrure fondamental est formé du nom de cet hydrure et d'un suffixe qui dépend du nombre d'atomes d'hydrogène perdus par cet hydrure et créant des valences libres. Le *tableau* suivant indique quelques-uns de ces suffixes.

valences libres	suffixe	exemple
une simple	-yle	$CH_3–CH_2–CH_2–$ propyle ou propan-1-yle
deux simples	-diyle	$–CH_2–CH_2–$ éthane-1,2-diyle
trois simples	-triyle	$–CH_2–CH–CH_2–$ propane-1,2,3-triyle
une double	-ylidène	$CH_3–CH=$ éthylidène ou éthanylidène

classe fonctionnelle	groupe caractéristique	préfixe	suffixe
cation onium : oxonium, ammonium	$-OH_2^{\oplus}$; $-NH_3^{\oplus}$		
acide carboxylique	–COOH –(C)OOH	carboxy-	acide ... -carboxylique **acide ...-oïque**
acide sulfonique	$-SO_2-OH$	sulfo-	acide ...-sulfonique
anhydride d'acide	–CO–O–CO–		
ester	–COO*R* –(C)OO*R*	(*R*)-oxycarbonyl-	...-carboxylate de *R* **...-oate de *R***
halogénure d'acyle	–CO–*X* –(C)O–*X*	halogénocarbonyl-	halogénure de ...-carbonyle **halogénure de ...-oyle**
amide	$-CO-NH_2$ $-(C)O-NH_2$	carbamoyl-	-carboxamide **-amide**
nitrile	–C≡N –(C)≡N	cyano-	-carbonitrile **-nitrile**
aldéhyde	–CHO –(C)HO	formyl- oxo-	-carbaldéhyde **-al**
cétone	>(C)O	oxo-	**-one**
alcool, phénol	–OH	hydroxy	**-ol**
thiol	–SH	sulfanyl-	-thiol
hydroperoxyde	–O–OH	hydroperoxy-	
amine	$-NH_2$	amino-	**-amine**
imine	=NH =N*R*	imino- (*R*)-immino-	-imine
éther-oxyde	–O*R*	(*R*)-oxy-	
peroxyde	–O–O*R*	(*R*)-peroxy-	

Doc. 1 Suffixes et préfixes utilisés pour désigner quelques groupes caractéristiques en nomenclature substitutive. Les groupes caractéristiques sont rangés par ordre de priorité décroissante pour le choix et la dénomination d'un groupe fonctionnel principal. L'absence de préfixe et de suffixe indique qu'il n'y a pas de nom substitutif. R désigne un groupe substituant dérivant d'un hydrure fondamental par perte d'un atome d'hydrogène. (*C*) désigne un atome de carbone inclus dans le nom de l'hydrure fondamental et n'appartenant pas à un groupe désigné par un suffixe ou un préfixe. Les anions sont prioritaires devant les cations.

classe fonctionnelle	groupe caractéristique	préfixe
chlorure	–Cl	chloro-
bromure	–Br	bromo-
iodure	–I	iodo-
fluorure	–F	fluoro-
	$=N_2$	diazo-
	–NO	nitroso-
	$-NO_2$	nitro-
	–O*R*	(*R*)-oxy-
	–S*R*	(*R*)-sulfanyl-

Doc. 2 Groupes caractéristiques et groupe désignés seulement par des préfixes.

formule de l'alcane	nom de l'alcane	groupe alkyle	nom du groupe alkyle
$\mathbf{CH_4}$	**méthane**	$-CH_3$	méthyle
$\mathbf{C_2H_6}$	**éthane**	$-CH_2CH_3$	éthyle
$\mathbf{C_3H_8}$	**propane**	$-CH_2CH_2CH_3$	propyle
$\mathbf{C_4H_{10}}$	**butane**	$-(CH_2)_3CH_3$	butyle
C_5H_{12}	pentane	$-(CH_2)_4CH_3$	pentyle
C_6H_{14}	hexane	$-(CH_2)_5CH_3$	hexyle
C_7H_{16}	heptane	$-(CH_2)_6CH_3$	heptyle
C_8H_{18}	octane	$-(CH_2)_7CH_3$	octyle
C_9H_{20}	nonane	$-(CH_2)_8CH_3$	nonyle
$C_{10}H_{22}$	décane	$-(CH_2)_9CH_3$	décyle
$C_{11}H_{24}$	undécane	$-(CH_2)_{10}CH_3$	undécyle
$C_{12}H_{26}$	dodécane	$-(CH_2)_{11}CH_3$	dodécyle
$C_{13}H_{28}$	tridécane	$-(CH_2)_{12}CH_3$	tricédyle
$\mathbf{C_pH_{2p+2}}$	**alcane**	$-(CH_2)_{p-1}CH_3$	**alkyle**
R–H		–*R*	

Doc. 3 Nom des premiers alcanes linéaires et des groupes alkyles correspondants.

Ces suffixes peuvent :

• remplacer la terminaison « -ane » du nom de l'hydrure fondamental (cas des hydrocarbures acycliques ou monocycliques saturés ; l'atome portant la valence libre termine la chaîne et porte toujours l'indice « 1 », qui est généralement omis) ;

• ou être ajouté au nom de l'hydrure fondamental (avec élision de la lettre « e » terminale devant un suffixe commençant par « y »).

Le *document* 4 indique les noms triviaux de quelques groupes substituants.

2.4 ● Numérotage

2.4.1. Structure fondamentale

■ Dans la structure fondamentale, quand le choix n'est pas imposé (cas du naphtalène, par exemple), le sens du numérotage est tel que **le groupe prioritaire a le plus petit indice**, et, en cas de choix, ce sont les liaisons multiples qui doivent avoir les plus petits indices.

■ L'indice attribué à une liaison multiple (liaison double C=C ou triple C≡C, par exemple) est celui du premier atome lié de façon multiple rencontré dans un sens de numérotage donné.

formule	nom trivial ou semi-systématique
(cycle benzénique)– C_6H_5–	**phényle**
C_6H_5–CH_2–	**benzyle**
$(CH_3)_2CH$–	**isopropyle**
$(CH_3)_2CH$–CH_2–	*iso*butyle
$(CH_3)_3C$–	***tert*-butyle**
H_3C–CH_2–CH(–)–CH_3	*sec*-butyle
H_2C=CH–	**vinyle**
H_2C=CH–CH_2–	**allyle**
–CH_2–	méthylène
–CH_2–CH_2–	éthylène
–(cycle benzénique)–	*p*-phénylène(*)

Doc. 4 Noms triviaux ou semi-systématiques de quelques groupes substituants.

(*) *p* désignant la position *para* des deux valences libres.

■ Dans le cas de plusieurs groupes prioritaires identiques et au cas où un choix est encore possible pour des substituants, la méthode consiste à comparer les deux suites d'indices des substituants pour les deux sens de numérotage possibles le long d'une chaîne ou d'un cycle. Lorsque les indices sont tous inférieurs à 9, la suite des indices retenue est celle qui forme le nombre le plus petit. L'ensemble 2,2,3 est préféré à l'ensemble 2,3,3.

De façon plus générale, c'est l'ensemble d'indices le plus bas qui est retenu : c'est-à-dire celui qui, comparé à un autre, chacun classé par ordre croissant (indépendamment de la nature des substituants), présente l'indice le plus bas au premier point de différence ; l'ensemble 2,3,3,10,11 est plus bas que l'ensemble 2,3,10,10,11.

■ Les indices sont placés(*) **immédiatement avant la partie du nom à laquelle ils se réfèrent**. Il faut un tiret entre un indice et une lettre, et une virgule entre deux indices. En pratique, écrire le nom sans indice (hexènediol), puis intercaler les indices.

Exemples :

but-3-én-1-ol(**) HO–CH_2–CH_2–CH=CH_2 ;

pent-3-ène-1,2-diol HO–CH_2–CHOH–CH=CH–CH_3

2.4.2. Substituants

L'atome du substituant lié à la structure fondamentale a l'indice le plus bas possible : 1, en général.

2.5 ● Ordre des préfixes

Les préfixes (désignant des groupes *R* ou des groupes caractéristiques) sont rangés par **ordre alphabétique** devant le nom fondamental. Les préfixes multiplicatifs (si nécessaire) n'altèrent pas l'ordre alphabétique établi.

2.6 ● Méthode d'obtention d'un nom substitutif et exemples de mise en œuvre

méthode	exemple
recherche successive :	H_2C=CH–CH(OH)–CH_2–CH_2–CH_3
groupe principal	–OH : suffixe -ol
hydrure fondamental	H_3C–CH_2–CH_2–CH_2–CH_2–CH_3 hexane
numérotage	1 2 3 4 5 6 Il est imposé par le plus petit indice affecté au groupe –OH
modification due à la double liaison C=C	-ène (élidé en -én-)
nom sans indices	hexénol
nom avec indices	hex-1-én-3-ol

(*) Depuis les recommandations de 1988, comme dans les nouvelles propositions anglaises de l'I.U.P.A.C.

(**) La désinence « èn » devient « én » lorsqu'elle est placé devant un suffixe commençant par une voyelle autre que le « e ».

méthode	exemple
recherche successive :	$H_3C-CH(OH)-CH_2-CH_2-C(=O)-CH_3$
groupe principal	C=O d'une cétone : suffixe -one (prioritaire devant le groupe hydroxyle –OH)
hydrure fondamental	$H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ pentane
numérotage	Il est imposé par le plus groupe principal : indice 2 (préféré à 4 obtenu en numérotant dans le sens opposé)
substituant	groupe –OH : préfixe hydroxy-
nom sans indices	hydroxypentanone
nom avec indices	5-hydroxypentan-2-one

méthode	exemple
recherche successive :	HO–(cycle benzénique portant CH_3)–CH_2–CH(CH_3)–CH(OH)–CH_2–CH(CH_2–NH_2)–CH(CH_3)–OH
groupe principal	–OH : suffixe -ol
structure fondamentale	Ici, la chaîne comporte deux groupes principaux –OH ; elle est préférée au cycle benzénique qui ne porte qu'un groupe principal : $H_3C-(CH_2)_5-CH_3$ heptane
substituants fondamentaux	$-CH_3$ méthyle (cycle benzénique)– phényle
substituants fondamentaux secondaires	• $-NH_2$ sur l'un des groupes méthyles : préfixe amino $-CH_2-NH_2$ aminométhyle • –OH et $-CH_3$ sur le cycle benzénique L'atome de carbone du groupe phényle lié à la chaîne a l'indice 1, les indices des substituants formant l'ensemble le plus bas étant 3, 4 : (HO en 4, CH_3 en 3 ; positions 1 à 6) 4-hydroxy-3-méthylphényle (préfixes dans l'ordre alphabétique)
numérotage de la chaîne principale	Il est imposé par les deux groupes –OH : ensemble d'indices le plus bas : 2,5 (préféré à 3,6)
préfixes classés dans l'ordre alphabétique : nom sans indice (avec élisions des –e)	aminométhyl [4-hydroxy-3-méthylphényl] méthylheptanediol
nom avec indices	3-aminométhyl-7-[4-hydroxy-3-méthylphényl]-6-méthylheptane-2,5-diol

3 Autres modes de nomenclature

3.1 • Nomenclature de classe fonctionnelle (ou radico-fonctionnelle)

Un mot tel que cétone, chlorure ou alcool, utilisé comme suffixe ou comme mot séparé est celui d'une classe fonctionnelle. Un nom est formé avec un nom d'une classe fonctionnelle et le nom d'un groupe (alkyle, acyle, ...).

Cette nomenclature est encore utilisée pour les halogénures d'alkyles (halogénoalcanes en nomenclature substitutive) les amines, les éthers-oxydes, les esters, les halogénures d'acyles (mode exclusif dans ces deux derniers cas). Dans le cas de plusieurs groupes caractéristiques, le groupe principal détermine la classe fonctionnelle.

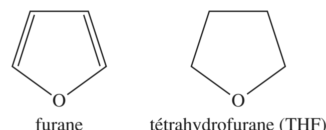
3.2 • Noms triviaux

Ce sont des noms dont aucune partie n'a de signification systématique. *Exemple* : l'urée $O=C(NH_2)_2$. En nomenclature U.I.C.P.A., quelques noms triviaux et des noms semi-triviaux (acétone $O=C(CH_3)_2$, dont seule la terminaison indique que c'est une cétone) consacrés par l'usage sont « retenus », voire dans quelques cas encore préférés aux noms systématiques.

Il en est ainsi de l'urée, de l'acide acétique (ce dernier donnant des noms dérivés comme groupe acétyle), etc.

3.3 • Nom additif

Un exemple, souvent cité dans ce cours, en est le tétrahydrofurane déduit de la structure fondamentale du furane par addition de quatre atomes d'hydrogène.



furane   tétrahydrofurane (THF)

3.4 • Nom par remplacement

Ce type de nom est utilisé dans les éthers-oxydes cycliques (*cf. chap.* 14, *doc.* 5). Pour l'oxacyclopentane, un atome d'oxygène remplace l'un des atomes de carbone du cycle du cyclopentane.

4 Noms génériques

Ce sont des noms tels que : alcane, alcanol, alcanal, acide alcanoïque, qui portent en eux le mode d'obtention du nom d'un composé particulier à partir du nom fondamental.

Le *document* 5 résume les modes de formation des noms des composés dérivant des alcanes pour les principales classes fonctionnelles.

fonction chimique	groupe fonctionnel	composés dérivés des alcanes : formule générale	nom général (générique)	remarques	exemples	
hydrocarbure chaîne droite		*R*–H (C_nH_{2n+2})	alc**ane**		$CH_3-CH_2-CH_3$	prop**ane**
groupe hydrocarboné		***R*–**	alk**yle**		$CH_3-CH_2-CH_2-$	prop**yle**
hydrocarbure ramifié		$-\underset{R}{\overset{\vert}{C}}-$	*p*-alkylalc**ane**	*	$CH_3-CH_2-CH_2-\underset{CH_2-CH_3}{CH}-CH_2-CH_3$	3-éthylhex**ane**
hydrocarbure éthylénique	$>C=C<$	C_nH_{2n}	alc-*p*-**ène**	**	$CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3$	pent-2-**ène**
hydrocarbure acétylénique	$-C\equiv C-$	C_nH_{2n-2}	alc-*p*-**yne**	**	$CH_3-CH_2-CH_2-C\equiv C-CH_3$	hex-2-**yne**
alcool	$-OH$ (hydroxyle)	*R*–OH	alcan-*p*-**ol**	*	$CH_3-\underset{OH}{CH}-CH_2-CH_3$	butan-2-**ol**
anion alcoolate	$-\overline{\underline{O}}\vert^{\ominus}$	$R-\overline{\underline{O}}\vert^{\ominus}$	alcan**olate**		$CH_3-CH_2-O^{\ominus}$	éthan**olate**
groupe alcoxylé		*R*–O–	alc**oxy**	****	$CH_3-CH_2-CH_2-O-$	prop**oxy**
étheroxyde	$-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-O-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-$	*R*–O–*R*	**alcoxy**alcane		$CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_3$	**éthoxy**propane
amine primaire	$-NH_2$ (amino)	$R-NH_2$	alcan-*p*-**amine** (ou alkylamine)	*	$CH_3-\underset{NH_2}{CH}-CH_3$	propan-2-**amine**
amine substituée	$-\overline{N}-$ with $\vert$ below	$R-\underset{\vert}{N}-R$	*N*-alkyl alcan**amine**	*****	$CH_3-CH_2-CH_2-\underset{H}{N}-CH_2-CH_3$	*N*-éthylpropan-**amine**
ion ammonium	$-\overset{\vert}{\underset{\vert}{N}}{}^{\oplus}-$	$R-{}^{\oplus}N(R)_3$	ion tétraalkyl-**ammonium**		$CH_3-CH_2-CH_2-{}^{\oplus}\overset{CH_3}{\underset{C_2H_5}{N}}-C_2H_5$	ion diéthylméthyl-propyl**ammonium**
aldéhyde	$-C\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}$	$R-C(=O)H$	alcan**al**	***	$CH_3-CH_2-C(=O)H$	propan**al**
cétone	$-\underset{O}{\underset{\Vert}{C}}-$	$R-\underset{O}{\underset{\Vert}{C}}-R$	alcan-*p*-**one**	*** *	$CH_3-CH_2-CH_2-\underset{O}{\underset{\Vert}{C}}-CH_3$	pentan-2-**one**
acide carboxylique	$-C(=O)OH$	$R-C(=O)OH$	**acide** alcan**oïque**	***	$CH_3-CH_2-C(=O)OH$	**acide** propan**oïque**
anion carboxylate	$-CO_2^{\ominus}$	$R-CO_2^{\ominus}$	ion alcan**oate**	***	$CH_3-CO_2^{\ominus}$	ion éthan**oate**
ester (carboxylique)	$-C(=O)O-R$	$R-C(=O)O-R$	alcan**oate d'**alkyle	***	$H-C(=O)O-CH_2-CH_3$	méthan**oate d'**éthyle
groupe acyle	$-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-C(=O)-$	$R-C(=O)-$	alcan**oyle**	***	$CH_3-CH_2-C(=O)-$	propan**oyle**
chlorure d'acyle	$-C(=O)Cl$	$R-C(=O)Cl$	**chlorure d'**alcan**oyle**	***	$CH_3-C(=O)Cl$	**chlorure d'**éthan**oyle**
anhydride d'acide	$-\underset{O}{\underset{\Vert}{C}}-O-\underset{O}{\underset{\Vert}{C}}-$	$R-\underset{O}{\underset{\Vert}{C}}-O-\underset{O}{\underset{\Vert}{C}}-R$	**anhydride** alcan**oïque**	***	$CH_3-\underset{O}{\underset{\Vert}{C}}-O-\underset{O}{\underset{\Vert}{C}}-CH_3$	**anhydride** éthan**oïque**
amide primaire	$-C(=O)NH_2$	$R-C(=O)NH_2$	alcan**amide**	***	$CH_3-CH_2-C(=O)NH_2$	propan**amide**
amide substituée	$-C(=O)N<$	$R-C(=O)NR_2$	***N*,*N*-**alkylalkyl-alcan**amide**	***	$CH_3-CH_2-C(=O)N(CH_3)_2$	***N*,*N*-**diméthyl propan**amide**
nitrile	$-C\equiv N$	$R-C\equiv N$	alcane**nitrile**	***	$CH_3-CH_2-C\equiv N$	propane**nitrile**
acide aminé		$-\overset{\vert}{\underset{NH_2}{C}}-\ldots C(=O)OH$	**acide** *p*-**amino-**-alcan**oïque**	*** *	$CH_3-\underset{NH_2}{CH}-C(=O)OH$	**acide** 2-**amino-**-propan**oïque**

Doc. 5 Tableau résumé des principales fonctions et des modes de formation des noms systématiques des composés dérivés des alcanes.

* *p* indique le numéro du C porteur. ** *p* indique le numéro du premier C doublement (ou triplement) lié. *** Compter le C du groupe fonctionnel pour déterminer le nom de l'alcane. **** Pour les groupes de 1 à 4 C ; au-delà, et plus généralement, ajouter oxy au nom du groupe *R* : ici, alkyloxy. ***** Ou alkyl[1]alkyl[2]alkyl[3] amine, ou *N*-alkyl[1]-*N*-alkyl[2]-alkyl[3]amine.

Constantes physico-chimiques

célérité de la lumière dans le vide :	$c = 299\ 792\ 458\ \text{m.s}^{-1}$
charge élémentaire	$e = 1{,}602\ 177 \cdot 10^{-19}$ C
constante de Planck	$h = 6{,}626\ 075 \cdot 10^{-34}$ J.s
constante de Planck réduite ($\hbar = h / 2\pi$)	$\hbar = 1{,}054\ 572 \cdot 10^{-34}$ J.s
perméabilité du vide ($\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}\ \text{H.m}^{-1}$)	$\mu_0 = 12{,}566\ 370\ 614 \cdot 10^{-7}\ \text{H.m}^{-1}$
permittivité du vide ($\varepsilon_0 = 1 / \mu_0 \cdot c^2$)	$\varepsilon_0 = 8{,}854\ 187\ 817 \cdot 10^{-12}\ \text{F.m}^{-1}$
constante d'Avogadro	$N = 6{,}022\ 136 \cdot 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$
constante des gaz parfaits	$R = 8{,}314\ 510\ \text{J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}$
constante de Boltzmann ($k_B = R / N$)	$k_B = 1{,}380\ 658 \cdot 10^{-23}\ \text{J.K}^{-1}$
constante de Faraday ($F = N \cdot e$)	$F = 96\ 485{,}31\ \text{C.mol}^{-1}$
constante de Rydberg	$R_H = 1{,}097\ 373\ 153 \cdot 10^{7}\ \text{m}^{-1}$
masse de l'électron	$m_e = 9{,}109\ 389 \cdot 10^{-31}$ kg
masse du proton	$m_p = 1{,}672\ 623 \cdot 10^{-27}$ kg
masse du neutron	$m_n = 1{,}674\ 928 \cdot 10^{-27}$ kg
rayon de Bohr	$a_0 = 52{,}917\ 725 \cdot 10^{-12}$ m
magnéton de Bohr ($\mu_B = e \cdot \hbar / 2 \cdot m_e$)	$\mu_B = 9{,}274\ 015 \cdot 10^{-24}\ \text{J.T}^{-1}$
volume molaire des gaz parfaits ($P = 1{,}013\ 25 \cdot 10^5$ Pa ; $T = 273{,}15$ K)	$V_m = 22{,}414 \cdot 10^{-3}\ \text{m}^3\text{.mol}^{-1}$

Correspondance des unités

1 Unités de volume, de masse et de masse volumique

volume	masse	masse volumique
$1\ \text{L} = 1\ \text{dm}^3 = 10^{-3}\ \text{m}^3$ $1\ \text{cm}^3 = 1\ \text{mL} = 10^{-3}\ \text{L} = 10^{-6}\ \text{m}^3$ $1\ \text{m}^3 = 10^3\ \text{dm}^3 = 10^3\ \text{L}$	$1\ \text{tonne} = 10^3\ \text{kg}$ $1\ \text{kg} = 10^3\ \text{g}$	$1\ \text{kg.m}^{-3} = 1\ \text{g.L}^{-1}$ $1\ \text{kg.dm}^{-3} = 1\ \text{g.cm}^{-3}$

2 Unités d'énergie

1 eV *équivaut à* 96,4853 kJ.mol^{-1} *ou à* 8 065,54 cm^{-1} *ou à* $2{,}417\ 988 \cdot 10^{14}$ Hz .
1 kJ.mol^{-1} *équivaut à* $1{,}036\ 427 \cdot 10^{-2}$ eV *ou à* 83,5935 cm^{-1} *ou à* $2{,}506\ 069 \cdot 10^{12}$ Hz.

3 Unités de moment dipolaire

Le debye (D), est l'unité de moment dipolaire utilisée en Chimie : $1\ \text{D} = (10^{-29} / 3)\ \text{C.m} = 3{,}333 \cdot 10^{-30}\ \text{C.m}$

4 Unités de pression

1,00 bar *équivaut à* $1{,}00 \cdot 10^5$ Pa *ou à* 0,987 atm *ou à* 750 torr.
1,000 atm *équivaut à* $1{,}013 \cdot 10^5$ Pa *ou à* 1,013 bar *ou à* 760,0 torr.
(1 torr = 1 mm de Hg.)

Annexe 8

A. Constantes d'acidité de couples acide-base à 25 °C

nom de l'acide	formule de l'acide	pK_{Ai}
acide oxalique	$H_2C_2O_4$	1,2 ; 4,3
acide dichloroacétique	$CHCl_2COOH$	1,3
ion hydrogénosulfate	HSO_4^-	1,9
dioxyde de soufre	SO_2	2,0 ; 7,6
éthylénediaminetétraacétique (E.D.T.A.)	H_4Y	2,0 ; 2,8 ; 6,2 ; 10,3
acide phosphorique	H_3PO_4	2,15 ; 7,2 ; 12,1
acide arsénique	H_3AsO_4	2,2
acide malonique	$CH_2(COOH)_2$	2,8 ; 5,8
acide tellureux	H_2TeO_3	2,8 ; 7,7
acide chloroacétique	$CH_2ClCOOH$	2,9
acide tartrique	$(CH(OH)COOH)_2$	3,0 ; 4,3
acide citrique	H_3Cit	3,1 ; 4,8 ; 6,4
acide fluorhydrique	HF	3,2
acide nitreux	HNO_2	3,2
acide acétylsalicylique	$C_8O_2H_7COOH$	3,5
acide formique	$HCOOH$	3,8
acide lactique	$CH_3CHOHCOOH$	3,9
acide ascorbique	$C_6H_8O_6$	4,05
acide benzoïque	C_6H_5COOH	4,20
acide salicylique	$C_6H_4OHCOOH$	4,4
ion anilinium	$C_6H_5NH_3^+$	4,5
acide acétique	CH_3COOH	4,7
acide propanoïque	C_2H_5COOH	4,8
ion pyridinium	$C_6H_6N^+$	5,2
ion hydroxylammonium	NH_3OH^+	6,1
dioxyde de carbone	CO_2	6,4 ; 10,3
acide sulfhydrique	H_2S	7,0 ; 13,0
acide hypochloreux	$HClO$	7,5
acide arsénieux	H_3AsO_3	9,1
ion ammonium	NH_4^+	9,2
acide borique	HBO_2	9,2
acide cyanhydrique	HCN	9,3
ion triméthylammonium	$(CH_3)_3NH^+$	9,9
phénol	C_6H_5OH	10,0
ion méthylammonium	$CH_3NH_3^+$	10,7
ion diméthylammonium	$(CH_3)_2NH_2^+$	11,0

B. Constantes de formation complexes à 25 °C

Les constantes β_i données sont les constantes globales de formation : $\beta_i = \dfrac{[ML_i]}{[M]\,.\,[L]^i}$

ligand	ion central	log β_i					
		$i = 1$	$i = 2$	$i = 3$	$i = 4$	$i = 5$	$i = 6$
NH_3	Ag^+	3,3	7,2				
	Co^{3+}	7,2	14,0	19,8	25,3	30,5	34,8
	Cu^{2+}	4,1	7,6	10,5	12,6		
	Hg^{2+}	9,0	18	20			
	Ni^{2+}	2,6	4,8	6,4	7,5	8,1	8,2
	Zn^{2+}	2,2	4,4	6,7	8,7		
CN^-	Ag^+		20	21			
	Cu^{2+}				27,3		
	Fe^{2+}					16	24
	Fe^{3+}						31
SCN^-	Cu^{2+}	1,7	3,6	5,2	6,5		
	Fe^{3+}	3,0	4,3	4,6			
$NH_2(CH_2)_2NH_2$	Co^{2+}	5,8	10,7	13,9			
	Cu^{2+}	10,6	19,7				
	Fe^{2+}	4,3	7,6	9,6			
	Ni^{2+}	7,5	12,8	16,5			
$S_2O_3^{2-}$	Ag^+	8,8	13,5				
	Fe^{3+}	2,1	5,0	6,3	6,8		
	Hg^{2+}		29,8	32,3	33,6		
$C_2O_4^{2-}$	Cd^{2+}	2,8	4,6				
	Fe^{3+}	9,4	14,2	20,2			
	Mn^{2+}	3,8	5,3				
orthophénanthroline	Fe^{2+}	5,1		21,2			
	Fe^{3+}			14,0			
E.D.T.A. (Y^{4-})	Ba^{2+}	7,8					
	Ca^{2+}	10,7					
	Mg^{2+}	8,7					
	Fe^{2+}	14,3					
	Fe^{3+}	25,1					
	Zn^{2+}	16,3					
SO_4^{2-}	Fe^{2+}	2,3					
	Fe^{3+}	4,2	7,4				
	Ce^{4+}	3,3					
F^-	Ce^{3+}	4,1					
	Fe^{3+}	5,5	9,7	13,7	16,1		
	Al^{3+}	7,1	12,0	15,8	18,5	20,2	20,7
I^-	Hg^{2+}	12,9	23,8	27,6	29,8		

C. Potentiels standard d'oxydoréduction à 25 °C

oxydant	réducteur	$E°$ (V)
F_2 (g)	F^-	2,87
O_3 (g)	O_2 (g)	2,08
$S_2O_8^{2-}$	SO_4^{2-}	2,01
H_2O_2	H_2O	1,77
Ce^{4+}	Ce^{3+}	1,71
MnO_4^-	MnO_2	1,69
BrO_3^-	Br_2 (ℓ)	1,52
MnO_4^-	Mn^{2+}	1,51
Cl_2 (g)	Cl^-	1,36
$Cr_2O_7^{2-}$	Cr^{3+}	1,33
MnO_2	Mn^{2+}	1,23
O_2 (g)	H_2O	1,23
IO_3^-	I_2 (aq)	1,19
Br_2 (ℓ)	Br^-	1,09
NO_3^-	NO (g)	0,96
Hg^{2+}	Hg_2^{2+}	0,91
Hg^{2+}	Hg (ℓ)	0,85
Ag^+	Ag	0,80
Hg_2^{2+}	Hg(ℓ)	0,79
Fe^{3+}	Fe^{2+}	0,77
O_2 (g)	H_2O_2	0,68
I_2 (aq)	I^-	0,62
Cu^{2+}	Cu	0,34
SO_4^{2-}	SO_2 (g)	0,17
Sn^{4+}	Sn^{2+}	0,15
S	H_2S	0,14
$S_4O_6^{2-}$	$S_2O_3^{2-}$	0,09
CH_3COOH	C_2H_5OH	0,05
H^+	H_2 (g)	0,00
Pb^{2+}	Pb	– 0,13
Sn^{2+}	Sn	– 0,14
Ni^{2+}	Ni	– 0,26
Cd^{2+}	Cd	– 0,40
Fe^{2+}	Fe	– 0,44
CO_2 (g)	$H_2C_2O_4$	– 0,49
Zn^{2+}	Zn	– 0,76
Al^{3+}	Al	– 1,68
H_2 (g)	H^-	– 2,26
Mg^{2+}	Mg	– 2,36
Na^+	Na	– 2,71
Li^+	Li	– 3,04

D. Produits de solubilité à 25 °C

Les constantes pK_s données correspondent aux constantes d'équilibre des réactions : $C_xA_y\,(s) = xC^{p+} + yA^{q-}$ $K_s = [C^{p+}]^x . [A^{q-}]^y$ et p$K_s = -\log K_s$

cation / anion	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Ba^{2+}	Cr^{3+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Ag^{+}	Cd^{2+}	Hg_2^{2+}	Hg^{2+}	Pb^{2+}	Al^{3+}
OH^-	10,7 blanc	5,2 blanc	2,3 blanc	31 vert	12,8 rose	15,1 vert	38 rouille	15,6 bleu	14,7 vert	19,7 bleu	17,2 blanc	7,7 brun	14 gris	23,5 noir	25,3 orangé	15,3 blanc	32 blanc
Cl^-												9,7 blanc		17,9 blanc		4,6 blanc	
Br^-												12,3 jaunâtre		22,2 jaunâtre		4,4 brun	
I^-												16,2 jaune		28,3 jaune	28,3 rouge	8,2 jaune	
IO_3^-	2,5	6,2	8,8 blanc		6,3			4,0	7,8	7,1	5,4	7,5	7,1	17,9 blanc	18,7 blanc	12,5 blanc	
CN^-									22,5 vert		12,6 blanc	15,9 blanc	8,0	39 gris	35,1 blanc		
SCN^-										14,3		12,0 blanc		19,5 gris		4,7	
S^{2-}					9,6 rose	17,2 noir	85 noir	20,4 noir	22 noir	35,2 noir	23,8 blanc	49,2 noir	26,1 jaune	37 noir	52 noir	26,6 noir	
SO_3^{2-}	2,5 blanc	4,0 blanc	8,0 blanc									13,8 blanc					
SO_4^{2-}	2,3 blanc	4,6 blanc	9,9 blanc									4,8 blanc		6,2 jaune		7,8 blanc	
NO_2^-												3,0 blanc					
HPO_4^{2-}		6,6 blanc	7,6 blanc											12,4		9,9	
PO_4^{3-}	27,2 blanc	26,0 blanc	29,0 blanc	22,0 blanc	22,0 blanc		22,0 jaune				32,0	15,8 jaune				42	18 blanc
CrO_4^{2-}		3,2	9,9 jaune			5,6				5,4		12 rouge		8,7 rouge		13,4 jaune	
$C_2O_4^{2-}$	4,1	8,6 blanc	7,0		5,3	6,7		5,4	7,0	7,5	8,8	11 blanc	7,8	13		10,5 blanc	32
CO_3^{2-}	6,0 blanc	8,2 blanc	8,3 blanc		10,7 rose	10,5 vert		12,8 mauve	8,2 vert	9,6 bleu-vert	10,8 blanc	11 blanc	13,6 blanc	16 jaune		13,5 blanc	
$CH_3CO_2^-$												2,7 blanc		9,4			
oxinate		11	28,2		19,3	18,8		25	26	29,6			22			22	

Annexe 9

Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge (I.R.) est une technique très utilisée pour étudier la structure des molécules. Elle est une illustration de la quantification de l'énergie de toute entité chimique.

1 Niveaux d'énergie d'une molécule ; conséquences

1.1 • Énergie d'une molécule

Une molécule possède une **énergie cinétique de translation** par rapport à un référentiel fixe. Cette énergie n'est pas quantifiée ; elle dépend de la température et est responsable de la pression exercée par la substance sur les parois d'un récipient.

La molécule possède aussi une *énergie propre E* qui comprend :

• pour le mouvement des atomes :

– une **énergie de rotation** E_r associée aux mouvements de rotation autour d'un axe passant par le centre d'inertie ;

– une **énergie de vibration** E_v associée aux mouvements des atomes autour de leur position d'équilibre ; les distances interatomiques et les angles valenciels varient autour de leur valeur d'équilibre, sans qu'il n'y ait de mouvement d'ensemble de la molécule ;

• pour les électrons :

– une **énergie électronique** E_e .

La mécanique quantique nous apprend que toutes ces énergies sont quantifiées. Il est admis, en première approximation, qu'il y a indépendance et quantification séparée de ces termes d'énergie, et que l'énergie propre de la molécule peut s'exprimer sous la forme :

$$E = E_r + E_v + E_e$$

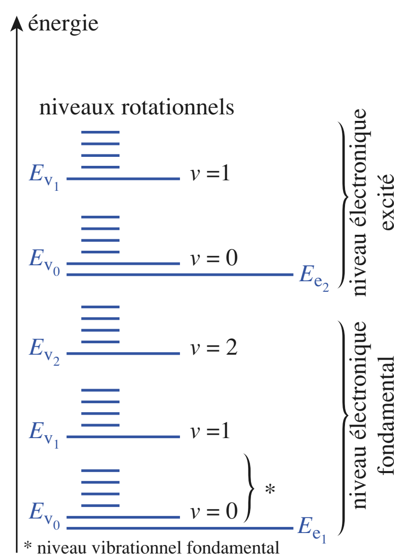
1.2 • Disposition des niveaux d'énergie

La différence d'énergie entre deux niveaux électroniques (ΔE_e), entre deux niveaux vibrationnels (ΔE_v) ou entre deux niveaux rotationnels (ΔE_r) n'est pas du même ordre de grandeur :

$$\Delta E_r << \Delta E_v << \Delta E_e$$

On peut considérer qu'à chaque niveau d'énergie électronique E_e correspondent plusieurs niveaux d'énergie vibrationnelle E_v et qu'à chaque niveau d'énergie vibrationnelle correspondent plusieurs niveaux d'énergie rotationnelle E_r .

La disposition relative de ces niveaux d'énergie (par énergie croissante) est représentée sur le *document* 1.



Doc. 1 Disposition relative des niveaux d'énergie.
Les niveaux d'énergie vibrationnelle sont caractérisés par les valeurs entières d'un paramètre v (appelé nombre quantique vibrationnel) ; le niveau vibrationnel fondamental correspond à $v = 0$, les niveaux excités à $v = 1, 2, ...$

1.3 • Transitions spectrales

Une onde électromagnétique de fréquence ν_0 ne peut être absorbée que s'il existe, pour la molécule, deux niveaux d'énergie E et E' tels que $E' - E = h \cdot \nu_0$.

Selon les niveaux d'énergie mis en jeu, la longueur d'onde de l'onde absorbée correspond à différentes parties du spectre des radiations électromagnétiques.

• **Pour un changement de niveau d'énergie *rotationnelle***

$$\mathbf{\Delta E_r} \approx 0{,}005 \text{ eV} \approx \mathbf{0{,}5\ kJ \cdot mol^{-1}}$$

La longueur d'onde des radiations qui permettent cette transition est de l'ordre de 20 µm à 1 mm. Les spectres, dits de rotation pure, sont situés dans l'infrarouge lointain et dans le **domaine des micro-ondes**.

• **Pour un changement de niveau d'énergie *vibrationnelle***

$$\Delta E_v \approx 0{,}1 \text{ à } 0{,}5 \text{ eV} \approx 10 \text{ à } 50 \text{ kJ . mol}^{-1}$$

La longueur d'onde de la radiation correspondante varie pratiquement de 2,5 µm à 15 µm.

Le changement de niveau vibrationnel s'accompagne en général d'un changement de niveau rotationnel : le spectre correspondant, dit de *rotation-vibration*, se situe dans l'infrarouge (I.R.).

• **Pour un changement de niveau d'énergie *électronique*** (et en même temps de niveaux d'énergie vibrationnelle et rotationnelle) :

$$\Delta E_e \approx 5 \text{ eV} \approx \mathbf{500 \text{ kJ . mol}^{-1}}$$

Les radiations qui permettent cette transition ont une longueur d'onde de 0,1 à 10 nm environ : les spectres électroniques se situent dans **l'ultraviolet et le visible**.

Remarque :

Les spectres d'absorption devraient présenter des raies fines. En fait, nous observons toujours un élargissement *plus ou moins marqué* des raies *: il y a une distribution de fréquences autour de la fréquence théorique d'absorption* ν_0 *, avec un maximum pour cette dernière.*

1.4 • Pratique de la spectroscopie d'absorption

■ Les instruments qui permettent d'enregistrer l'absorption d'un quantum d'énergie sont appelés *spectrophotomètres* dont le principe a été vu dans l'*annexe* 1 de *Chimie* 1.

■ Les résultats quantitatifs des mesures d'absorption en spectroscopie U.V. visible ou I.R. sont exprimés par la loi de Beer-Lambert, dans le cas des solutions peu concentrées.

On suppose que la cuve contenant la solution à étudier reçoit un faisceau incident monochromatique d'intensité I_0 et que le faisceau sortant a une intensité I_s.

On définit alors :

• la *transmittance* par :

$$T = \frac{I_s}{I_0} = 10^{-\varepsilon_\lambda . \ell . c}$$

• l'*absorbance A* (ou densité optique) par :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I_s}\right) = \varepsilon_\lambda . \ell . c$$

En pratique, ℓ est souvent exprimée en cm, c en mol . L^{-1} et ε_λ en L . mol^{-1} . cm^{-1}.

2 Spectroscopie infrarouge

2.1 • Présentation de spectres infrarouges (I.R.)

En spectroscopie I.R., la coutume est de représenter, non pas l'intensité absorbée, mais l'intensité transmise, comptée de 0 à 100 %, par rapport à l'intensité du faisceau incident, c'est-à-dire la transmittance *T*.

Un spectre I.R. fait apparaître :

– en ordonnée : **la transmittance *T*** (exprimée en pourcentage) ;

– en abscisse : l**e nombre d'onde** $\sigma = \frac{1}{\lambda}$ (en général, exprimé en cm^{-1}).

Une transmittance de 100 % signifie qu'il n'y a pas d'absorption. De ce fait, les **bandes d'absorption** d'un spectre I.R. pointent vers le bas.

Pour le chimiste organicien, le spectre I.R. typique s'étend de 600 à 4 000 cm^{-1}, ce qui correspond à des énergies absorbées allant de 7 à 48 kJ . mol^{-1}.

■ Les *documents* 2 et 3 présentent des exemples de spectres I.R.

• Observons les spectres du pentane et de l'hexane (*doc*. 2 a *et* 2 b, page suivante).
Nous pouvons remarquer la similitude de l'emplacement et de l'aspect des bandes présentes vers 2 900 cm^{-1}, mais des différences notables pour des valeurs de σ inférieures à 1 500 cm^{-1} : celles-ci apparaissent plus clairement sur les enregistrements effectués avec plus de sensibilité.

La bande correspondant à $\sigma \approx 2\,900$ cm^{-1} caractérise les liaisons C–H.

• Sur les spectres de la propanone et de la butanone (*doc*. 3 a *et* 3 b, page suivante), notons la présence d'une bande vers 2 900 cm^{-1}, caractéristique des liaisons C–H. Il apparaît aussi **une bande intense vers 1 720 cm^{-1} indiquant la présence d'une liaison C=O**.

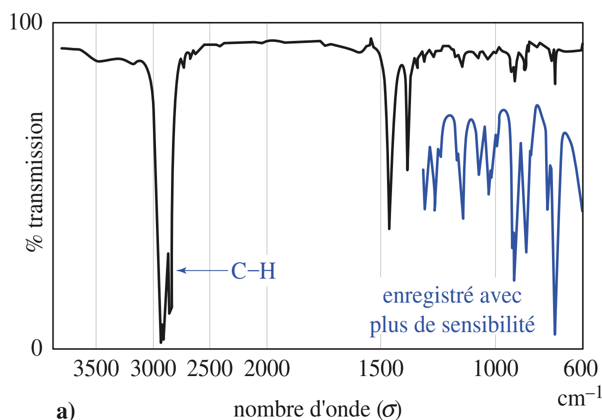
En dessous de 1 500 cm^{-1}, il existe à nouveau des différences notables : cette zone est donc caractéristique du composé étudié.

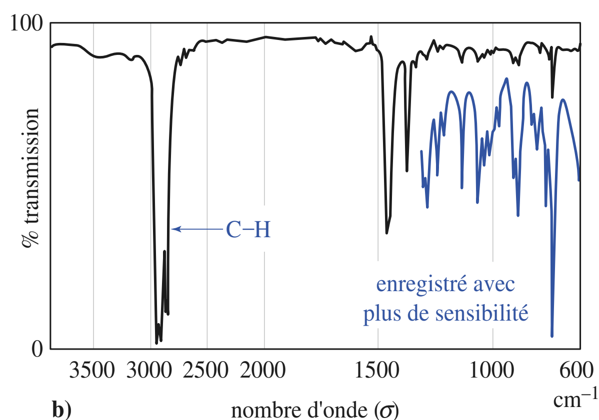
■ Nous pouvons généraliser les observations :

Lors de l'étude d'un spectre I.R., il faut toujours distinguer deux domaines :

• **la région qui correspond aux plus grandes valeurs de σ (σ > 1 300 cm^{-1}) où apparaissent les bandes caractéristiques de certaines liaisons, par exemple C=O, C=C, C–H, O–H, N–H, …**

• **la région pour laquelle σ < 1 300 cm^{-1}, qui est parfaitement caractéristique du composé, et non uniquement des fonctions présentes.**

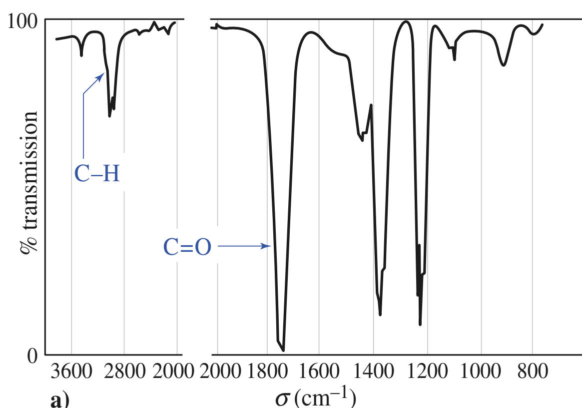


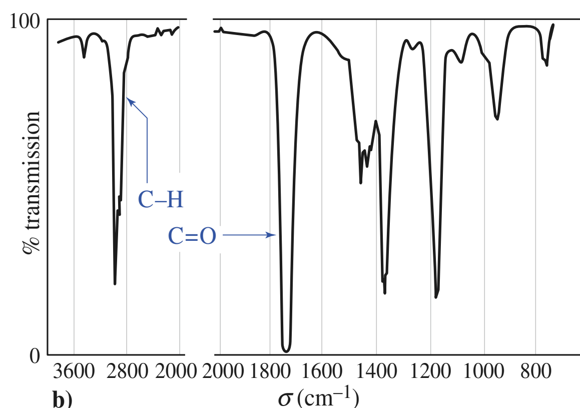


Doc. 1 La région s'étendant de 600 à 1 300 cm^{-1} est également présentée sous forme d'un enregistrement avec une sensibilité plus grande.

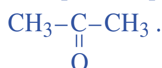
a) Spectre I.R. du pentane : $CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–CH_3$.

b) Spectre I.R. de l'hexane : $CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–CH_2–CH_3$.

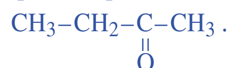




Doc. 3 **a)** Spectre I.R. (en phase vapeur) de la propanone :



b) Spectre I.R. (en phase vapeur) de la butanone :



2.2 • Interprétation

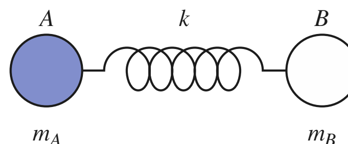
2.2.1. Vibration des molécules diatomiques

2.2.1.1. Modèle classique

■ On se réfère au modèle classique de l'*oscillateur harmonique* : on assimile les deux atomes A et B unis par une liaison covalente à deux masses m_A et m_B qui seraient reliées par un ressort de constante de raideur k (*doc.* 4).

Les masses oscillent autour de leur position d'équilibre avec une fréquence ν_0, indépendante de l'élongation, mais fonction de la constante k et de la masse réduite μ du système :

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{où} \quad \mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}.$$



Doc. 4 Modèle classique de l'oscillateur harmonique : les deux masses m_A et m_B sont reliées par un ressort de constante de raideur k.

■ Lorsque cette molécule diatomique est soumise à l'action d'une onde électromagnétique caractérisée par la fréquence ν, il y a *résonance*, c'est-à-dire absorption, lorsque $\nu = \nu_0$.

Le nombre d'onde correspondant est donné par la relation

$$\sigma_0 = \frac{\nu_0}{c} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

■ Le *document* 5 rassemble les caractéristiques de différentes liaisons carbone-carbone et carbone-oxygène.

liaison	C–C	C=C	C≡C
ℓ (pm)	154	134	121
D_{AB} (kJ . mol^{-1})	345	615	812
σ_0 (cm^{-1})	600 à 1500	1650	2260
k (N . m^{-1})	145 à 900	970	1800

liaison	C–O	C=O	C≡O
ℓ (pm)	142-143	122-123	113
D_{AB} (kJ . mol^{-1})	356	743	1076
σ_0 (cm^{-1})	1000 à 1300	1720	2143
k (N . m^{-1})	400 à 700	1196	1856

Doc. 5 Caractéristiques de différentes liaisons carbone-carbone et carbone-oxygène.
ℓ : longueur de la liaison ;
D_{AB} : énergie de dissociation de la liaison ;
σ_0 : nombre d'onde d'absorption ;
k : constante de force (valeur calculée).

L'étude des valeurs de σ_0 et de k montre que plus la multiplicité de la liaison est importante, plus la constante k est grande. Ainsi, la valeur de k (donc de σ_0) renseigne sur la force d'une liaison : plus k est grand, plus la liaison est forte et plus le nombre d'onde d'absorption σ_0 est élevé.

k est appelée *constante de force* de la liaison.

2.2.1.2. Modèle quantique

D'après la mécanique quantique, il existe un ensemble discret de valeurs pour l'énergie vibrationnelle E_v, données par la relation : $E_v = h\,.\,\nu_0\,.\,(v + \frac{1}{2})$

v étant un entier positif ou nul appelé *nombre quantique vibrationnel*.

Même dans son niveau fondamental ($v = 0$), une molécule diatomique possède une énergie de vibration : il n'existe pas de molécule *au repos*.

Les niveaux énergétiques sont équidistants et l'expérience montre que les transitions permises correspondent à $\Delta v = +1$, c'est-à-dire à l'absorption d'un rayonnement électromagnétique de fréquence ν_0.

<u>*Remarques*</u> :

• *Les transitions entre niveaux vibrationnels s'accompagnent aussi de transitions entre niveaux rotationnels : on observe, sur un spectre I.R., non pas des pics, mais des* **bandes d'absorption**, *plus ou moins larges.*

• *Toutes les liaisons ne donnent pas d'absorption en infrarouge : une étude plus complète montre qu'il faut* **une variation du moment dipolaire de la molécule pour observer une absorption notable : les liaisons symétriques n'absorbent que très peu.**

2.2.2. Vibration des molécules polyatomiques

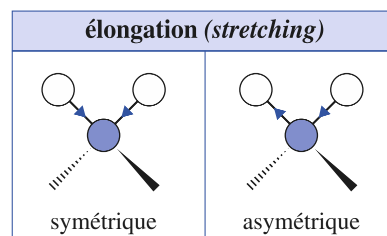
Dans le cas des molécules polyatomiques, la situation est beaucoup plus complexe : les différents oscillateurs constitués de deux atomes liés par une liaison covalente sont couplés. Les liaisons subissent non seulement des mouvements de vibration, d'élongation, mais également divers mouvements de déformation angulaire qui modifient les angles des liaisons.

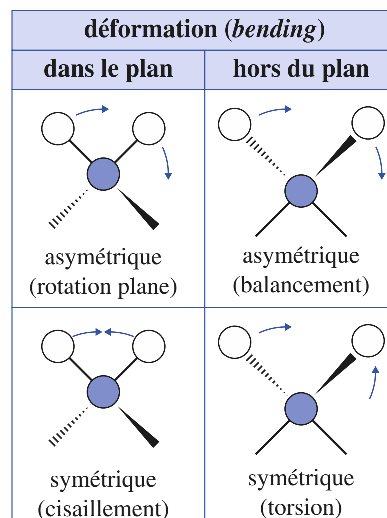
Le *document* 6 présente les divers modes vibrationnels qui peuvent exister au niveau d'un atome de carbone tétraédrique.

• Lors des **vibrations d'élongation** ou de **valence** (*stretching*), la distance entre les atomes croît et décroît, ceux-ci restant dans l'axe de la liaison.

• Lors des **vibrations de déformation angulaire** (*bending*), les angles des liaisons varient.

Les modes de vibration peuvent être symétriques ou asymétriques.





Doc. 6 Modes de vibration pouvant exister au niveau d'un atome de carbone tétraédrique.

Une molécule polyatomique peut donc présenter un très grand nombre de **modes de vibration** (pour une molécule comportant n atomes, il y a $(3n-6)$ modes de vibration et $(3n-5)$ si la molécule est linéaire). À chacun d'eux correspond une fréquence de résonance ν_0.

En général, la fréquence de vibration d'élongation de certains groupes d'atomes dépend peu du reste de la molécule : les **nombres d'onde d'absorption** permettent alors simplement **la reconnaissance de certaines liaisons**.

2.3 • Bandes d'absorption caractéristiques

■ Le *document* 7 rassemble les nombres d'onde des absorptions caractéristiques de quelques groupes fonctionnels classiques en Chimie organique.

Parmi les valeurs, nous noterons :

liaison	C=O	O–H	N–H	C=C	$C_{tét}$–H	C_{tri}–H	C_{di}–H
σ (cm^{-1})	1 700	3 550*	3 200	1 650	2 900	3 100	3 300

* Valeur dépendant de l'association par liaison hydrogène (*cf. chap.* 11).

<u>*Remarques*</u> *:*

• *La position, la forme et la largeur des bandes sont caractéristiques.*

• *Plus la liaison est forte, plus le nombre d'onde* σ_0 *associé à une vibration d'élongation est forte (exemple :* $\sigma_{C\equiv C} > \sigma_{C=C} > \sigma_{C-C}$*).*

• *Généralement, pour les vibrations d'élongation, le nombre d'onde de résonance est plus grand que pour les vibrations de déformation.*

Nous pouvons considérer, en première approximation, que :

– entre 4 000 et 1 300 cm^{-1}*, il s'agit essentiellement de bandes de vibration d'élongation ;*

– entre 1 300 et 600 cm^{-1}*, se trouvent la plupart des bandes de vibration de déformation.*

2.4 • Exploitation d'un spectre I.R.

2.4.1. Les différents domaines d'un spectre I.R.

Lors de l'étude d'un spectre I.R., il faut distinguer plusieurs domaines :

• La région 4 000 – 1 300 cm^{-1} dans laquelle les bandes observées sont relativement caractéristiques du type de liaison : elles correspondent aux vibrations d'élongation des groupes fonctionnels possédant des liaisons multiples ou des liaisons simples avec un atome léger.

• La région 1 300 – 600 cm^{-1}, complexe, appelée parfois *empreinte digitale* dans laquelle se trouvent de nombreuses bandes de vibration de déformation, mais aussi d'élongation des liaisons simples C–O. Cette zone est tout à fait caractéristique de la molécule, mais il est en général difficile d'attribuer les pics observés à des groupes d'atomes précis.

2.4.2. Comment exploiter un spectre I.R. ?

L'étude complète et détaillée d'un spectre I.R. est une opération longue et difficile, affaire de spécialistes. Elle est rarement réalisée dans l'interprétation courante. On se limite le plus souvent :

– au repérage et à l'identification des bandes caractéristiques des groupes fonctionnels, grâce aux tables existantes ;

– à la comparaison du spectre étudié et, en particulier, de la région « empreinte digitale » avec un spectre de référence.

2.4.3. Utilisation pratique des spectres I.R.

Classiquement, l'étude d'un spectre I.R. permet :

– d'identifier un composé inconnu ou, tout du moins, ses groupes fonctionnels ;

– de vérifier la pureté d'un produit connu, par l'absence de bandes signalant la présence de composés étrangers ;

– de suivre un processus réactionnel en étudiant l'apparition ou la disparition des bandes caractéristiques de certains groupes fonctionnels.

2.5 • Aspect expérimental

On peut réaliser le spectre I.R. d'un composé quel que soit son état physique. Les solides peuvent être examinés en suspension dans une paraffine liquide (par exemple, le nujol) ou par pastillage dans le bromure de potassium anhydre(*).

Les liquides peuvent être étudiés purs en disposant une goutte sur l'une des fenêtres en chlorure de sodium qui constituent la cellule (démontable) ou en solution dans un solvant convenablement choisi. Bien sûr, les cuves et les solvants éventuellement utilisés doivent être transparents au rayonnement infrarouge. Les techniques applicables aux gaz sont plus particulières et ne sont pas évoquées ici.

(*) Le pastillage consiste à incorporer le produit solide à étudier dans du bromure de potassium anhydre : la poudre broyée et homogénéisée est soumise à une forte pression, ce qui permet l'obtention d'une pastille.

liaison	nature	nombre d'onde (cm^{-1})	intensité
O–H alcool libre	valence	3580 – 3670	F ; large
O–H alcool lié	valence	3200 – 3400	F ; large
N–H amine	valence	3100 – 3500	m
imine			
N–H amide	valence	3100 – 3500	F
C_{di}–H(*)	valence	3300 – 3310	m ou f
C_{tri}–H	valence	3000 – 3100	m
C_{tri}–H aromatique	valence	3030 – 3080	m
$C_{tét}$–H	valence	2800 – 3000	F
C_{tri}–H aldéhyde	valence	2750 – 2900	m
O–H acide carboxylique	valence	2500 – 3200	F à m ; large
C≡C	valence	2100 – 2250	f
C≡N	valence	2120 – 2260	F ou m
C=O anhydride	valence	1700 – 1840	F ; 2 bandes
C=O chlorure d'acyle	valence	1770 – 1820	F
C=O ester	valence	1700 – 1740	F
C=O aldéhyde et cétone	valence	1650 – 1730	F
		abaissement de 20 à 30 cm^{-1} si conjugaison	
C=O acide	valence	1680 – 1710	F
C=C	valence	1625 – 1685	m
C=C aromatique	valence	1450 – 1600	variable ; 3 ou 4 bandes
N=O	valence	1510 – 1580	F ; 2 bandes
		1325 – 1365	
C=N	valence	1600 – 1680	F
N–H amine ou amide	*déformation*	1560 – 1640	F ou m
$C_{tét}$–H	*déformation*	1415 – 1470	F
$C_{tét}$–H (CH_3)	*déformation*	1365 – 1385	F ; 2 bandes
C–O	valence	1050 – 1450	F
C–C	valence	1000 – 1250	F
C–F	valence	1000 – 1040	F
C_{tri}–H aromatique	*déformation*	730 – 770	F ; 2 bandes
monosubstitué		690 – 770	
C_{tri}–H aromatique			
o-disubstitué	*déformation*	735 – 770	F
m-disubstitué	*déformation*	750 – 810	F et m ; 2 bandes
		680 – 725	
p-disubstitué	*déformation*	800 – 860	F
C_{tri}–H aromatique			
trisubstitué	*déformation*	770 – 800	F et m ; 2 bandes
1,2,3		685 – 720	
1,2,4	*déformation*	860 – 900	F et m ; 2 bandes
		800 – 860	
1,3,5	*déformation*	810 – 865	F ; 2 bandes
		675 – 730	
C–Cl	valence	700 – 800	F
C–Br	valence	600 – 750	F
C–I	valence	500 – 600	F
			F : fort ; m : moyen ; f : faible

Doc. 7 Table des nombres d'onde des vibrations de valence et de déformation de quelques groupes fonctionnels.

(*) Bien distinguer les atomes de carbone tétragonaux (notés $C_{tét}$), trigonaux (notés C_{tri}) et digonaux (notés C_{di}).

Programmes

programme de la première période commune

I. Architecture de la matière

I.1. Classification périodique des éléments

Il s'agit d'une première approche simple de la description du comportement des électrons dans les atomes, l'objectif premier est de savoir écrire correctement la configuration électronique d'un atome dans son état fondamental. Cette étude est complétée lors d'un TP - cours consacré à la réactivité comparée de quelques corps purs simples compte-tenu de la position de leur élément constitutif dans la classification périodique (les halogènes, et quelques éléments représentatifs de la troisième période).

- Introduction des nombres quantiques : n, l, m_l et m_s. Existence de niveaux d'énergie quantifiés dans l'atome , dégénérescence de ces niveaux.
- *Configuration électronique d'un atome ou d'un ion (à l'état fondamental) ; principe de Pauli, règles de remplissage.*
- Construction de la classification périodique ; structure en blocs.
- Évolution de quelques propriétés atomiques : énergie d'ionisation, affinité électronique et électronégativité de Mulliken.
- Électrons de cœur, électrons de valence.

I.2 Structure électronique des molécules

- Liaison covalente localisée : notation de Lewis.
- Règle de l'octet
- Liaison covalente délocalisée : mésomérie et résonance.
- Prévision de la géométrie par la méthode de Répulsion des Paires Electroniques de la Couche de Valence (VSEPR).

II. Cinétique des systèmes chimiques

Il s'agit d'une présentation générale. On se limite à une définition de la vitesse en réacteur fermé, les réacteurs ouverts étant absolument hors programme. Les séances de travaux pratiques permettent de souligner le caractère expérimental de la cinétique chimique. L'outil informatique limite tout excès de calcul littéral : il permet de donner la priorité à la définition des concepts essentiels.
De façon générale, on privilégie l'approche physico-chimique de la cinétique. Les méthodes colorimétrique, conductimétrique, pH-métrique, spectrophotométrique sont utilisées en travaux pratiques pour suivre l'évolution d'une concentration ou d'une grandeur physique au fil du temps.
Les phénomènes de catalyse ne sont pas abordés en tant que tels mais peuvent être signalés lors de travaux dirigés ou de travaux pratiques.

II.1. Vitesses en cinétique chimique

- Vitesses de disparition d'un réactif et de formation d'un produit, dans le cas d'un réacteur fermé de composition uniforme.
- Avancement d'une transformation représentée par une équation stœchiométrique unique.
- Vitesse de réaction, dans ce même réacteur, pour une transformation représentée par une équation stœchiométrique unique.

II.2. Facteurs de la cinétique. Lois de vitesse

- Loi de vitesse : réaction avec ordre ; réaction sans ordre. Exemples.
- *Dégénérescence de l'ordre.*
- *Temps de demi-réaction vis-à-vis d'un réactif limitant, dans le cas d'un ordre simple : zéro, un ou deux.*
- Loi empirique d'Arrhenius ; énergie d'activation.

II.3. Mécanismes réactionnels en cinétique homogène

- Cinétique formelle : réactions inverses l'une de l'autre, réactions parallèles, réactions consécutives. Approximation de l'état quasi-stationnaire(AEQS).
- Processus élémentaires, molécularité d'un processus, intermédiaires réactionnels, état de transition.
- Interprétation microscopique qualitative du rôle de la température et des concentrations sur la vitesse d'un processus.
- Mécanismes en séquence ouverte (par stades).
- Etape cinétiquement déterminante.
- Mécanismes en séquence fermée (en chaîne).
- Longueur de chaîne.

III. Structure, réactivité et synthèse en chimie organique

Cette étude a pour objectif principal l'initiation à la synthèse organique. La nomenclature des composés étudiés est donnée. Le plus souvent, on débute par des constatations expérimentales que l'on interprète à l'aide de modèles (mécanismes limites par exemple). On pourra évoquer le postulat de Hammond dans le cadre d'un contrôle cinétique. On utilise (sans justification) la caractérisation de quelques groupes fonctionnels à l'aide de spectres infra-rouge.

III.1. Stéréochimie des molécules organiques

- Représentations de Newman, de Cram et perspective.
- Stéréo-isomérie de configuration : Z et E, R et S, énantiomérie et diastéréoisomérie.
- Conformation : éthane, butane.
- Conformation : cyclohexane et cyclohexanes mono et disubstitués.

III.2. Réactivité de la double liaison carbone-carbone

- Addition électrophile et addition radicalaire, (hydratation, hydrohalogénation et halogénation) ; mécanismes.
- Coupures par ozonolyse (mécanisme exclu).

III.3. Les organomagnésiens mixtes

- Préparation des organomagnésiens mixtes, conditions expérimentales.
- Nucléophilie, basicité des organomagnésiens mixtes.
- Réactions sur le groupe carbonyle (cétones, aldéhydes, esters, chlorures d'acyle, anhydride d'acide) sur le dioxyde de carbone, sur le groupe nitrile et sur les époxydes.

programme de la deuxième période spécifique à l'option PC

I. L'architecture moléculaire de la matière (suite)

Cette partie constitue un approfondissement des notions abordées en première période.

I.1. Le modèle quantique de l'atome

- Densité de probabilité de présence de l'électron pour une espèce hydrogénoïde.
- Atomes polyélectroniques : approximation orbitalaire, notion de charge effective dans le modèle de Slater ; expressions de l'énergie pour les atomes hydrogénoïdes et pour les atomes polyélectroniques
- Représentations graphiques des parties radiales et angulaires des orbitales atomiques (O.A.) s, p et d.
- Rayon atomique
- Rayon ionique

I.2. Structure électronique des molécules

- Description des molécules diatomiques homonucléaires :
  - principe de construction des orbitales moléculaires par combinaison linéaire d'orbitales atomiques de même symétrie ; notion de recouvrement de deux OA.
  - commentaire du diagramme des orbitales moléculaires des molécules diatomiques homonucléaires des éléments de la deuxième période.

I.3. Existence d'interactions de faible énergie

- Interactions de Van der Waals.
- Liaison hydrogène.

II. Structure et réactivité en chimie organique (suite)

II.1. Les liaisons simples carbone-halogène

- Réactions de substitution nucléophile : mécanismes limites SN1 et SN2 ; stéréochimie.
- Réactions d'élimination : mécanisme limite E2, stéréochimie.

II.2. Les liaisons simples carbone-azote

- Basicité des amines.
- Réactivité nucléophile : alkylation (mécanisme).

II.3. Les liaisons simples carbone-oxygène

- Acido-basicité des alcools.
- Obtention d'éthers-oxydes : synthèse de Williamson (mécanisme).
- Passage d'un alcool à un dérivé monohalogéné :
  - *par HX (mécanisme) (X=Cl, Br, I),*
  - par PCl_3, PBr_3 et $SOCl_2$.
- Déshydratation intramoléculaire d'un alcool en milieu acide : passage à un alcène.

III. Thermodynamique des systèmes chimiques

III.1. Application du premier principe de la thermodynamique

Cette partie est développée en relation avec le programme de thermodynamique physique. L'objectif est double :

– illustrer sur les systèmes chimiques la notion de bilan enthalpique pour accéder aux effets thermiques en réacteur isobare,

– apprendre à calculer l'énergie interne et l'enthalpie standard de réaction pour une température quelconque. Ces deux grandeurs de réaction sont à la base de l'étude de la transformation chimique.

1. Modèles utilisés pour étudier les transformations

- Réacteurs isobares ou isochores, réacteurs isothermes ou adiabatiques. Quantité de chaleur mise en jeu lors d'une évolution isochore ou isobare.

2. Grandeurs molaires standard de réaction.

- États standard d'un constituant pur : gaz parfait et état condensé ; grandeur molaire standard.
- Système fermé siège d'une transformation physico-chimique :
  - énergie interne standard de réaction $\Delta_r U°$;
  - enthalpie standard de réaction $\Delta_r H°$;
  - variation de ces grandeurs avec la température.
- Signe de $\Delta_r H°$: définition d'une réaction endothermique ou exothermique.
- Effets thermiques en réacteur isobare :
  - transfert thermique en réacteur isobare isotherme (relation $\Delta H = Qp = \xi\, \Delta_r H°$ pour un ensemble de gaz parfaits et/ou de corps purs)
  - variation de température en réacteur adiabatique isobare (bilan enthalpique et échauffement du réacteur siège d'une réaction exothermique).

III.2. Equilibres chimiques en solution aqueuse

La réflexion sur les phénomènes est privilégiée en évitant toute dérive. On étudie des cas simples et réalistes où le système étudié est déterminé, in fine , par la recherche de l'avancement à l'équilibre d'une seule réaction. L'outil informatique est utilisé comme aide à l'interprétation des résultats expérimentaux. La rédaction assez succincte de ce chapitre prend en compte l'explicitation des TP - cours correspondants.

- Notion de couple acide/base, domaine de prédominance en fonction du pH.
- Calculs simples de pH (solutions courantes, mélange tampon, ampholyte).
- Complexes : définition, constante de formation ou de dissociation. Domaine de prédominance.
- Composés peu solubles , critère de précipitation, solubilité, domaine d'existence.
- Couple oxydant/réducteur ; potentiel d'électrode ; formule de Nernst.

  Réactions d'oxydoréduction, constante d'équilibre, prévision du sens d'évolution spontané.
- Titrages acido-basiques, redox, de complexation et de précipitation.

INDEX

A
Absorbance 84
Acide 484
Acide de Lewis 43, 208
Acide faible 488
Acide fort 488
Acte élémentaire 126
Actinides 20
Action 262
Activité 480
Addition anti 211
Addition de *R*-Mg-*X* 246 :
Affinité électronique 24
Alcalins 20
Alcaloïde 387
Alcène 205
Alcène spectroscopie 410
Alcool
– acidité 411, 413
– basicité 412, 413
– classe 404
– déshydratation 420
– nomenclature 404
– nucléophilie 412, 413
– spectroscopie 409
Aldéhyde et cétone 225, 246
Alkoxyalcane 405
Alkylation 244
Amine
– alkylation 396
– basicité 394
– classe 388
– nomenclature 389
– nucléophilie 394
– propriétés physiques 390
– spectroscopie 392
Amorçage 144
Ampholyte 485
Amphotère 485
Anhydride d'acide 249
Aniline 389
Anode 580
Approximation de Born-Oppenheimer 275, 297
Approximation d'Ellingham 448
Approximation état quasi stationnaire 111,137
Approximation orbitalaire 276
Arrhenius 75
Atome 14
Atome asymétrique 174
Atome d'hydrogène 8
Atome polyélectronique 9
Autoprotolyse 485
Attachement électronique 23, 462
Avancement de réaction 70
Avancement final 483

B
Base 484
Base de Lewis 44, 208
Base faible 488
Base forte 488
Beer-Lambert 84
Bilan majeur 146
Bilan mineur 146
Blocs *s*,*p*,*d*,*f* 11, 184

C
Calorimétrie 454
Capacité calorifique 446
Carbocation 217
Catalyse hétérogène 77
Catalyse homogène 77
Catalyseur 77
Catalyseur de transfert de phase 395
Cathode 580
Cellule galvanique 580
Centre actif 135
Chaleur latente 464
Charge formelle 41
Chélation 337
Chiralité 181
Chlorure d'acyle 249
Choc efficace 131
Classification périodique 15
Complexation 529
Complexe 524
Composé hypervalent 39
Concentration molaire 68
Conductimétrie 83
Configuration 174
Configuration électronique 10
Configuration *R*, *S* 178
Configuration *Z*, *E* 180
Conformation 167
Conformation bateau 170
Conformation chaise 169
Conformation décalée 167
Conformation éclipsée 167
Constante d'acidité 486
Constante d'écran 277, 280
Constante d'équilibre 482
Constante de dissociation 525
Constante de stabilité 525
Constante de vitesse 75
Contrôle cinétique 103, 356
Contrôle thermodynamique 106
Coordinence 524
Coordonnée de réaction 130
Corps simple 15
Couche électronique 10
Couple acide-base 524
Couple redox 575
Cyclène 205
Cyclohexane 169

D
Dalton 69
Debye 45
Dégénérescence de l'ordre 85
Demi-pile 580
Densité de probabilité 263
Dérivé éthylénique 205
Dérivés halogénés 352
Diagramme corrélé 311
Diagramme d'O.M. 310
Diagramme de distribution 488
Diagramme de prédominance 488, 526
Diagramme non corrélé 310
Diastéréoisomére 185
Dioxane 235
Dioxyde de carbone 251
Dipôle induit 331
Dipôle instantané 332
Dipôle permanent 330
Domaine d'existence 554
Domaine de prédominance 488, 589
Dosage d'oxydoréduction 594
Dureté de l'eau 541

E
E.D.T.A. 539
E.S.C.A. 317
Eau 338, 479, 577
Échelle de Mulliken 26

Échelle de Pauling 26
Effet d'écran 276
Effet d'induction 332
Effet d'ion commun 553
Effet d'orientation 330
Effet de dispersion 333
Effet Kharasch 223
Effet photoélectrique 6
Einstein 6
Électrode au calomel 585
Électrodes 584
Électrolyte 479
Électron 14
Électronégativité 25, 56
Électrons de cœur 13
Électrons de valence 13
Électrophile 208
Élément chimique 15
Élimination
– bimoléculaire E2 370
– monomoléculaire E1 374
– réaction d' 368
Ellingham 448
Énantiomére 183
Énergie d'activation 75
Énergie d'ionisation 21, 284, 463
Énergie de dissociation 466
Énergie de liaison 44, 466
Énergie interne 439
Énergie interne de réaction 444
Énergie orbitalaire 282
Énergie potentielle d'activation 130
Époxyde 252
Espèces intermédiaires 109
Ester 249
Étape cinétiquement déterminante 110,137
État de transition 130
État excité 8
État fondamental 8
Enthalpie 439
Enthalpie de réaction 444
Enthalpie standard de formation 460
Époxyde 405
Équation de Schrödinger 264
Équilibre acido-basique 478
État standard 441
État standard de référence 442
Éther 235
Éther-couronne 406
Éther-oxyde 405
Étoile des couleurs 320
Évolution d'un système 482

F

Facteur cinétique 73
Facteur préexponentiel 76
Fixation électronique 23
Fonction d'onde 263
Fonctions propres 264
Force de van der Waals 333
Formule brute 164
Formule de constitution 164
Formule de Nernst 584
Formule mésomère 46
Formule semi-développée 164
Formule topologique 164

G

Gaz nobles 20
Gillespie 52
Grandeur de réaction 443
Grignard 234

H

Halogénation 209
Halogènes 20
Halogénoalcanes 352
Halogénure d'alkyle 352
Heisenberg 262
Hess 458
Hétéroatome 164
Hund 11
Hybride de résonance 50
Hydratation 220
Hydrogénoïde 277
Hydrohalogénation 215
Hydrolyse 357
Hydrophile 408
Hydrophobe 408
Hydroxyde amphotère 562
Hypervalence 39

I

Indicateur coloré redox 598
Indicateurs colorés 504
Indice de coordination 524
Indice de liaison 304
Inégalité d'Heisenberg 262
Initiation 144
Intégrale d'échange 303
Intégrale de recouvrement 299
Interaction de Debye 332
Interaction de Keesom 330
Interaction de London 332
Interaction de van der Waals 330
Interactions intramoléculaires 35
Intermédiaires réactionnels 111
Inversion de configuration 183
Inversion de Walden 359
Ion alcoolate 414
Ion hydronium 485
Ion oxonium 485
Isodensité de probabilité 272
Isomérie 180

K

Kirchhoff 447
Klechkowski 10, 283

L

Lanthanides 20
Lennard-Jones 333
Lewis 40
Liaisons conjuguées 321
Liaison covalente 35
Liaison dative 36
Liaison de coordination 36
Liaison délocalisée 49
Liaison hydrogène 335
Liaison pi 38, 207
Liaison sigma 38, 208
Ligand 524
Ligne d'isodensité 308
Loi d'Arrhenius 75
Loi de Beer – Lambert 84
Loi de Biot 184
Loi de Dalton 69
Loi de Hess 458
Lois de Kirchhoff 447
Longueur de chaîne 148
Longueur de liaison 44

M

Manométrie 83
Mécanique quantique 7
Mécanisme en chaîne 137
Mécanisme par stades 137
Mécanisme réactionnel 126, 356
Mélange homogène 68
Mélange racémique 185
Mendeleiev 15
Mésomérie 47
Méthode C.L.O.A. 298
Méthode de Mohr 566
Méthode différentielle 88
Méthode intégrale 88
Méthode VS.E.P.R. 52
Milieu extérieur 68
Modèle moléculaire 165

Molécularité 127
Moment cinétique 266
Moment dipolaire 45, 57, 330

N

Nernst 583
Neutron 14
Nitrile 249
Niveau dégénéré 8
Nombre d'oxydation 575
Nombre de charge 14
Nombre de charge effectif 277, 280
Nombre de masse 14
Nombre quantique 265
Nombre stœchiométrique 70
Nombres quantiques 7
Normation 264
Nucléophile 208
Numéro atomique 14

O

Octet réduit 38
Oléfine 205
Opérateurs 264
Orbitale atomique 8, 266
Orbitale *d* 271
Orbitale moléculaire 297
Orbitale
– antiliante 301
– antisymétrique 300
– B.V. 319
– frontieres 320
– H.O. 319
– liante 301
– moléculaire 300
– orthogonales 301
– pi π 309
– sigma σ 302
– symétrique 300
Orbitale p 270
Orbitale s 270
Ordre de réaction 74
Ordre deux 79
Ordre global 74
Ordre partiel 74, 85
Ordre un 79
Ordre zéro 78
Organomagnésiens 234, 238
Orthophénanthroline 598
Oxydant 575
Oxydation 575, 580
Oxydoréduction 574
Ozone 225
Ozonide 225
Ozonolyse 225

P

Paramètre extensif 68
Paramètre intensif 68
Partenaire de choc 132
Partie angulaire 266
Partie radiale 266
Pauli 10, 280
Période 15
pH d'une solution 486
Phase 68
Phénol 405
Phéromone 191, 205
Physique quantique 262
Photolyse 133, 135
Pile Daniell 579
Pile de concentration 591
Pile électrochimique 579
Planck 6
Polarisabilité 331
Polarisation 45
Polarité des molécules 57
Potentiel d'électrode 581
Potentiel redox 581
Potentiel redox standard 583, 589
Potentiométrie 585
Pourcentage ionique 46
Pouvoir rotatoire 184
Pouvoir tampon 499
Précipitation 549
Préférence conformationnelle 172
Premier principe 438
Pression partielle 69
Principe de Bodenstein 111
Principe de Pauli 10
Probabilité de présence 263
Produit de solubilité 551
Profil énergétique 130
Propagation 144
Proton 14
Pyridine 394

Q

Quantification 7
Quantum 6
Quotient de réaction 481

R

Radical 135, 223
Radicaux porteurs de chaîne 146
Rayon atomique 286
Rayon covalent 305
Rayon de van der Waals 334
Rayon ionique 287
Réactif 356
Réaction acido-basique 490
Réaction d'oxydoréduction 577
Réaction endothermique 451
Réaction exothermique 451
Réaction nulle 483
Réaction standard de formation 459
Réaction totale 483
Réactions consécutives 107
Réactions jumelles 101
Réactions opposées 105
Réactions parallèles 101
Recouvrement axial 308
Recouvrement latéral 309
Réducteur 575
Réduction 575, 580
Régioselectivité 216
Régiospécificité 216
Règle de Cahn, Ingold et Prelog 175
Règle de Hund 117
Règle de Klechkowski 10
Règle de l'octet 37
Règle de Markovnikov 215, 218
Règle de Zaïtsev 369
Règle des dix-huit électrons 39
Règle du duet 37
Règles de Slater 281
Renversable 126
Représentation de Cram 166
Représentation de Lewis 40
Représentation de Newmann 166
Résolution de racémique 189
Rétrosynthèse 248
Rupture 144
Rupture homolytique 135

S

Schéma réactionnel 356
Schrödinger 364
Sels d'ammonium 389, 395
Séparation d'énantiomères 188
Sigdwick 39
Slater 281, 297
Solubilité 339, 550
Soluté 479
Solution saturée 550
Solution tampon 499
Solvant 479
Solvolyse 357
Sous-couche 10

Spectre d'absorption 9
Spectre d'émission 8
Spectre de l'hydrogène 6
Spectres 6,7
Spectroscopie infrarouge 341
Spectroscopie photoélectronique 317
Spectroscopie UV-visible 319
Spin 278
Spin de l'électron 7
Stéréoisomére 181
Stéréosélectivité 211
Stéréospécificité 211
Substitution nucléophile
– bimoléculaire SN2 359
– monomoléculaire SN1 363
– réaction de 357
Substrat 356
Sulfure métallique 561
Synthèse de Williamson 414
Système stationnaire 263
Synthon 204, 248
Système 68
Système fermé 69
Système isolé 69
Système ouvert 69

T

Tableau d'avancement 70
Température de flamme 453
Temps de demi-réaction 78, 86
Terminaison 144
Test de Lucas 418
Tétrahydrofurane 235
Thermolyse 135
Titrage acido-basique 502
Titrage complexométrique 539
Titrage conductimétrique 505, 566
Titrage par précipitation 564
Transfert 146
Transformation isobare 439
Transformation isochore 439
Transformation isotherme 450
Transformation monotherme 450
Trempe 76

V

Valence 37
Valeurs propres 264
Van der Waals 330, 333
Viscosité 342
Vitesse de disparition 71
Vitesse de formation 71
Vitesse de réaction 71
Vitesse volumique 72
Volume de polarisabilité 331

W,Z

Williamson 414
Zaïtsev 369

H PRÉPA TOUT EN UN

La collection **H PRÉPA** propose des ouvrages clairs et complets pour faciliter l'**apprentissage** et la **progression** des étudiants des Classes préparatoires en Mathématiques, Physique et Chimie.

TOUT LE PROGRAMME DE CHIMIE DE PREMIÈRE ANNÉE PCSI EN UN SEUL OUVRAGE

LA COLLECTION H PRÉPA

Mathématiques
Cours avec exercices corrigés
Maths Tout en un MPSI
Maths Tout en un PCSI PTSI

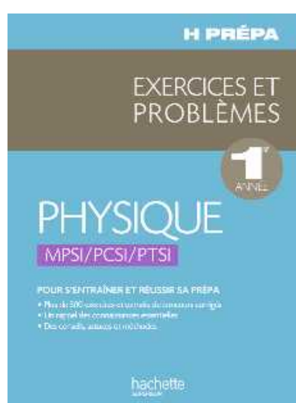
Exercices et problèmes corrigés
Maths 1re année MPSI PCSI PTSI

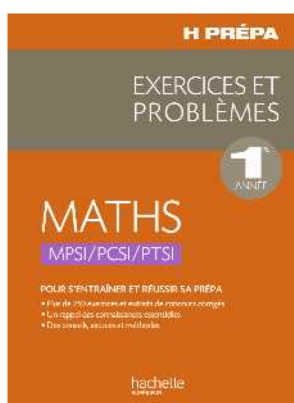
Physique
Cours avec exercices corrigés
Physique Tout en un MPSI PCSI PTSI

Exercices et problèmes corrigés
Physique 1re année MPSI PCSI PTSI

Chimie
Cours avec exercices corrigés
Chimie Tout en un MPSI PTSI
Chimie Tout en un PCSI

Exercices et problèmes corrigés
Chimie PCSI
Chimie MPSI PTSI







14/5913/0
ISBN : 978-2-0118-1752-5



www.hachette-education.com

hachette SUPÉRIEUR